JUN 23 1924
CHEMICAL LIBRARY

1924. No. 9—12.

JOURNAL

für

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN
FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE UND E. v. MEYER

HERAUSGEGEBEN VON

J. BREDT, TH. CURTIUS,
A. DARAPSKY, K. ELBS, O. FISCHER,
F. FOERSTER, B. RASSOW

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER
Prof. Dr. B. RASSOW, LEIPZIG.

NEUE FOLGE, BAND 107.

NEUNTES BIS ZWÖLFTES HEFT.

LEIPZIG.
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.
SALOMONSTRASSE 18b.

Bestellungen auf das „Journal" werden von allen Buchhandlungen und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Der Abonnementspreis beträgt pro Band für Deutschland G.-M. 15.—, England sh 15-; Holland fl. 8.50; Schweiz Fr. 18.75; U.S.A. $ 3.40.

Inhalt.

R. Ahlberg: Stereoisomerie und sterische Umlagerungen bei α-Thio- und α-Sulfondicarbonsäuren 8

Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Marburg.

K. v. Auwers und O. Jordan: Über Anilido-flavone 3

K. Brand und O. Stallmann: Über Thiophenole. VI. Über Thiophenoläther des Triphenylmethans und die farbvertiefende Wirkung der Alkylmercaptogruppen 3

K. Brand und W. Vogt: Über Thiophenole. VII. Eine einfache Darstellungsweise von p-Methylmercapto- und p,p'-Dimethyldimercaptotriphenyl-carbinol 3

Ernst Mohr: Die Baeyersche Spannungstheorie und die Struktur des Diamanten 3

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, welche vom Verlag bekannt gegeben werden.

Manuskripte sind zu senden an den
Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig, Salomonstr. 18b.

Stereoisomerie und sterische Umlagerungen bei α-Thio- und α-Sulfondicarbonsäuren.

Von

R. Ahlberg-Örebro (Schweden).

(Eingegangen am 8. September 1923.)

I. Einleitung.

Im Jahre 1863 wurde der Acetessigester, $CH_3.CO.CH_2.COOC_2H_5$, von Geuther entdeckt.[1]) Das überraschende Reaktionsvermögen dieses Esters, das von Frankland und Duppa[2]) und von J. Wislicenus[3]) festgestellt wurde, bewirkte, daß er als Ausgangsmaterial für Synthesen aller Art großen Wert und allgemeines Interesse gewann. Es wurde u. a. gefunden, daß man durch sukzessive Behandlung des Esters mit Natrium und Alkyljodid neue Ester mit längerer Kohlenstoffkette erhalten konnte. Durch geeignete Verseifung dieser Ester konnten dann andere Verbindungen mit Kohlenstoffketten fast aller erdenklichen Arten hergestellt werden. Die angedeutete Synthese wird jetzt folgendermaßen ausgeführt: Der Ester wird mit der berechneten Menge Natriumalkoholat in alkoholischer Lösung zusammengebracht. Dabei entsteht Natriumacetessigester (I), der dann mit z. B. Methyljodid nach (II) reagiert. Die Verseifung geschieht dann auf verschiedene Weise.

$$CH_3COCH_2COOC_2H_5 + C_2H_5ONa = CH_3COCHNaCOOC_2H_5 + C_2H_5OH \quad (I),$$

$$CH_3COCHNaCOOC_2H_5 + CH_3J = CH_3COCH(CH_3)COOC_2H_5 + NaJ \quad (II).$$

Wenn auch zunächst die Eigenschaft des Acetessigesters, die besprochene Natriumverbindung bilden zu können, eine

[1]) Vgl. Ann. Chem. **186**, 161 (1877) und a. a. O. Anm. 2.
[2]) Ann. Chem. **135**, 217 (1865); **138**, 204 und 328 (1866).
[3]) Ann. Chem. **186**, 183 (1877).

Überraschung war, so erblickte schon Wislicenus darin nur eine natürliche Folge der Konstitution des Moleküls. Er war der Ansicht, daß die Natriumverbindung die oben wiedergegebene Formel hätte, daß also Na direkt an C gebunden sei, und daß diese Art von Verbindungen den Metallverbindungen der Acetylene und Nitroäthane ganz analog sei. Er schreibt[1]): „Es kann uns heute nicht mehr auffallen, daß an einem Kohlenstoffatome, welches direkt mit zwei CO-Gruppen vereinigt ist, die Anlagerung von Metallen für Wasserstoff stattfindet. . . .“

Von demselben Gedanken geleitet, scheint Conrad schon vor dem Jahre 1874 Versuche begonnen zu haben, um ähnliche Verbindungen und Reaktionen mit dem Malonester auszuführen. Die Studien wurden jedoch unterbrochen und erst 1880 veröffentlichte er eine Arbeit[2]), in der der Malonester in der genannten Richtung dem Acetessigester zur Seite gestellt wurde. Auf Grund seiner Untersuchungen sprach er den allgemeinen Satz aus „daß der Eintritt negativer Elemente oder Gruppen die Bindung der an demselben Kohlenstoffatom lagernden Wasserstoffatome so sehr lockert, daß dieselben mit größerer oder geringerer Leichtigkeit durch positive und negative Radikale und Elemente vertreten werden können, wobei als Beispiele Acetessigester und Malonsäureester erwähnt sein mögen“.[3])

Ein neues Beispiel wurde 1884 von Lovén gefunden, er gebrauchte für bestimmte Versuche α-Sulfondipropionsäure (Formel II, S. 244), konnte diese aber nur in sehr kleinen Mengen darstellen, weil das Ausgangsmaterial, α-Chlorpropionsäure, damals nur sehr schwierig zu erhalten war. Lovén vermutete nun, daß er die gewünschte Säure besser aus dem leichter zugänglichen Sulfondiessigester erhalten würde, indem er annahm, „daß dieser Äther ein dem des Acetessigäthers und Malonsäureäthers ähnliches Verhalten bei der sukzessiven Einwirkung von Natriumäthylat und einem Haloidäther zeigen sollte. Diese Vermutung wurde auch bestätigt“[4]), und auf

[1]) Ann. Chem. **186**, 182 (1877).
[2]) Ann. Chem. **204**, 128 (1880).
[3]) Ann. Chem. **204**, 200 (1880).
[4]) Ber. **17**, 2818 (1884).

diese Weise wurde nicht nur α-Sulfondipropionsäure, sondern auch α-Sulfondibuttersäure, α-Sulfondiisobuttersäure[1]) und Sulfondiisovaleriansäure hergestellt[2]) (Formeln S. 244).

Die Sulfondipropionsäure z. B. erhielt er nach dem folgenden Reaktionsschema:

$$\begin{matrix} C_2H_5OCOCH_2 \\ \dot{S}O_2 \\ C_2H_5OCOCH_2 \end{matrix} + 2\,C_2H_5ONa = \begin{matrix} C_2H_5OCOCHNa \\ \dot{S}O_2 \\ C_2H_5OCOCHNa \end{matrix} + 2\,C_2H_5OH \quad (I),$$

$$\begin{matrix} C_2H_5OCOCHNa \\ \dot{S}O_2 \\ C_2H_5OCOCHNa \end{matrix} + 2\,CH_3J = \begin{matrix} C_2H_5OCOCHCH_3 \\ \dot{S}O_2 \\ C_2H_5OCOCHCH_3 \end{matrix} + 2\,NaJ \ldots [3]) \quad (II).$$

Hinsichtlich der besprochenen Verhältnisse erwies sich also die SO_2-Gruppe der CO-Gruppe gleichwertig.

In der Folgezeit wurden alle diese α-Sulfondifettsäuren auch auf andere Weise hergestellt.[4]) So wurde z. B. die α-Sulfondibuttersäure folgendermaßen erhalten: Der Ester der α-Brombuttersäure wurde in alkoholischer Lösung mit Kaliumsulfid zusammengebracht, wobei sich der Ester der α-Thiodibuttersäure bildete, die dann verseift, isoliert und durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in α-Sulfondibuttersäure übergeführt wurde:

$$2\,C_2H_5OCOCHBrC_2H_5 + K_2S = \begin{matrix} C_2H_5OCOCHC_2H_5 \\ \dot{S} \\ C_2H_5OCOCHC_2H_5 \end{matrix} + 2\,KBr \quad (I),$$

$$\begin{matrix} KOCOCHC_2H_5 \\ \dot{S} \\ KOCOCHC_2H_5 \end{matrix} + 2\,O = \begin{matrix} KOCOCHC_2H_5 \\ \dot{S}O_2 \\ KOCOCHC_2H_5 \end{matrix} \quad \ldots . \quad (II).$$

Späterhin wurden die α-Sulfondifettsäuren sowie die entsprechenden Thio-Verbindungen Gegenstand neuer Unter-

---

[1]) Ber. 17, 2818 (1884).

[2]) Dies. Journ. [2] 33, 113 (1886).

[3]) Nach unsrer gegenwärtigen Kenntnis der Dinge ist natürlich anzunehmen, daß die Na-Atome in Wirklichkeit nicht an Kohlenstoff, sondern an dem Sauerstoff der —SO_2- oder —CO-Gruppe gebunden sind.

[4]) Dies. Journ. [2] 33, 101 (1886).

suchungen. Nachdem die Theorie von van't Hoff und Le Bel immer mehr und mehr Anerkennung gefunden hatte, war es natürlich von Interesse zu sehen, ob sie auch für derartige Säuren zuträfe. Bekanntlich sagt die Theorie von van't Hoff und Le Bel aus, daß eine Verbindung mit einem unsymmetrischen Kohlenstoffatome sich durch geeignete Behandlung in zwei optisch aktive Komponenten zerlegen läßt. In den oben besprochenen Säurenklassen mit Ausnahme von der Thiodiglykolsäure bzw. Sulfondiessigsäure und der α-Thio- bzw. α-Sulfondiisobuttersäure gibt es sogar zwei gleichwertige unsymmetrische Kohlenstoffatome bei jeder der angeführten Säuren. Gemäß der oben genannten Theorie sollen die

$$\begin{array}{lll} HOCOCH_2 & HOCOCHCH_3 & HOCOC(CH_3)_3 \\ SO_2 \ (I), & SO_2 \ (II), & SO_2 \ (III), \\ HOCOCH_2 & HOCOCHCH_3 & HOCOC(CH_3)_2 \end{array}$$

$$\begin{array}{ll} HOCOCHC_2H_5 & HOCOCHCH(CH_3)_2 \\ SO_2 \ (IV), & SO_2 \ (V) \\ HOCOCHC_2H_5 & HOCOCHCH(CH_3)_2 \end{array}$$

Sulfondifettsäuren. (Ohne die kursiv gedruckten O_2 Thiodifettsäuren.)

Säuren (II, IV und V) in zwei inaktiven Formen vorkommen, von denen die eine, die Racemform, sich in zwei optisch aktive Formen zerlegen lassen müßte.

Die erste Säure der „Thioreihe" mit unsymmetrischen Kohlenstoffatomen, die Thiodilactylsäure (II) wurde von Lovén[1]) schon 1896 in zwei inaktiven Formen erhalten. Die Zerlegung der einen dieser Formen in aktive Komponenten gelang zwar damals nicht[2]), doch wurden später die aktiven Formen synthetisch erhalten und durch deren Mischung dann die Racemform gewonnen.[3]) Die erste Homologe der „Sulfonreihe" mit unsymmetrischen Kohlenstoffatomen, die α-Sulfondipropionsäure (II) konnte dagegen von Lovén nur in einer Form erhalten werden. Auch eine Wiederholung der Versuche, die Lovén zusammen mit dem Verfasser dieser Arbeit in den Jahren 1914—15 unternahm, zeitigte nur dasselbe negative Resultat. Die Untersuchungen wurden nach dem Tode des

[1]) Ber. 29, 1132 (1896).
[2]) Ber. 29, 1136 (1896).
[3]) Dies. Journ. [2] 78, 70 (1908).

Herrn Prof. Lovén vor kurzem veröffentlicht.[1]) Es zeigte sich, daß sogar bei der Oxydation der aktiven Formen der α-Thiodilactylsäure nur ein und dieselbe, die früher bekannte inaktive Form der α-Sulfondipropionsäure entstand.

Dieses eigentümliche Ergebnis kann so erklärt werden, daß die Wasserstoffatome, die an die unsymmetrischen Kohlenstoffatome gebunden sind, ihren Platz wechseln. Eine solche Erklärung gewinnt besonders an Wahrscheinlichkeit, wenn man die α-Sulfondipropionsäure wiederum mit dem Acetessigester und ähnlichen Verbindungen vergleicht.

Während der Zeit, da das oben erwähnte Suchen nach stereoisomeren Formen stattfand, hat nämlich die Auffassung von der Konstitution des Acetessigesters und einer ständig wachsenden Anzahl anderer Verbindungen mit ähnlicher Konstitution und Eigenschaften mehrmals gewechselt und ist andauernd weiter entwickelt worden. Es würde zu weit führen, wenn ich die ganze Entwicklungsgeschichte der Ansichten über Konstitution und Reaktionsmechanismus der Keto-Enol-Isomeren hier wiedergeben wollte, es seien nur die Resultate der letzten Untersuchungen des Acetessigesters angeführt[2]); kann doch dieser als ein einfaches, klassisches und modernes Beispiel für Verbindungen mit der Gruppe —CO.CHR.CO— dienen. Nach den Feststellungen von L. Knorr und von K. H. Meyer[3]), die nach verschiedenen Methoden arbeiteten, aber zu ungefähr gleichen Ergebnissen kamen, ist der gewöhnliche Acetessigester kein einheitlicher Körper. Er besteht, genügend lange bei Zimmertemperatur aufbewahrt, nach K. H. Meyer aus 92,6% Acetylessigsester, $CH_3.CO.CH_2.COOC_2H_5$; die übrigen 7,4% entsprechen der Formel $CH_3COH:CH.COOC_2H_5$, also dem β-Oxycrotonsäureester. Die erste Form wird Ketoform, die zweite Enolform genannt. Beide Formen sind ineinander umwandelbar. Wenn man auf eine oder andere Weise die eine Form vermindert oder wegnimmt, so wandelt sich ein ent-

---

[1]) Ber. 54, 227 (1921).

[2]) Es sei z. B. auf F. Henrich: Theorien der organischen Chemie (Braunschweig 1918) hingewiesen (woselbst die geschichtliche Entwicklung der Auffassung von der hier erwähnten Körperklasse wiedergegeben ist).

[3]) Vgl. die Lehrbücher der organischen Chemie.

sprechender Teil der anderen in die erste um bis zum Gleichgewicht. Gemäß unserer kinetischen Auffassung findet auch in dem „Gleichgewichtsester" eine stetige Umwandlung Keto → Enol → Keto statt. Die Reaktion Keto → Enol verläuft verhältnismäßig langsam, die Reaktion Enol → Keto schneller.

Wenn wir die Formel eines alkylsubstituierten Acetessigesters, z. B. $CH_3.CO.CH(CH_3).COOC_2H_5$ betrachten, so finden wir, daß ein Kohlenstoffatom unsymmetrisch ist. Bei dem Übergang in die Enolform $CH_3.COH:C(CH_3).COOC_2H_5$ — auch bei den Monoalkylsubstitutionsderivaten des Esters ist die Keto → Enol-Umwandlung möglich — verschwindet die Asymmetrie, um bei der Rückbildung der Ketoform wieder aufzutreten. Wenn wir jetzt annehmen, daß die Ketoform von Anfang an optisch aktiv war, z. B. die d-Konfiguration hatte, so mußte bei dem Übergang zur Enolform die Aktivität verschwinden und dürfte bei der Zurückbildung der Ketoform nicht wieder erscheinen, denn dabei entstehen gleich viele Moleküle mit d- wie mit l-Konfiguration, d. h. eine Racemform. Wenn man also eine z. B. synthetische Methode für die Herstellung aktiven Methylacetessigesters kennte, so würde man doch die Aktivität niemals messen und auch nicht nachweisen können, wenn die Umwandlung Keto → Enol → Keto im Verhältnis zu der Geschwindigkeit der Synthese selbst groß genug wäre.

Auf dieselbe Weise lassen sich die negativen Resultate der Versuche zur Herstellung von aktiven α-Sulfondipropionsäuren erklären. Wenn wir diese Säure (Formel II, S. 247) als Ketonsäure ansehen, die sich in Lösung in Enolverbindungen von der Art I oder III umwandeln kann und annehmen, daß die Geschwindigkeit der Umwandlung der Enol- in die Ketoform und umgekehrt groß genug sind, um eine Umwandlung Keto → Enol → Keto bei annähernd allen Molekülen während etwa einer halben Stunde bei Zimmertemperatur zu gestatten, so würde es unter den angewandten Versuchsbedingungen[1]) niemals gelingen, aktive Formen zu isolieren oder sie auch nur nachzuweisen. Bei den Formeln ist der Einfachheit wegen

[1]) Ber. 54, 227 (1921).

angenommen, daß nur der Wasserstoff der einen der beiden CH-Gruppen in Enolbindung übergeht. Außerdem wäre aber

$$(HO)_2C{:}C.CH_3 \qquad HOCO.CH.CH_3 \qquad HOCO.C.CH_3$$
$$SO_2 \quad (I) \rightleftharpoons . \quad SO_2 \quad (II) \rightleftharpoons \quad SO.OH \quad (III)$$
$$HOCO.CH.CH_3 \qquad HOCO.CH.CH_3 \qquad HOCO.CH.CH_3$$

noch der Möglichkeit Rechnung zu tragen, daß die Enolform auch gebildet werden könnte durch Übergang der Gruppe $-CH(CH_3).SO_2-$ in $-C(CH_3){:}SOOH-$. Von der letzten Art der Enolbildung sagt freilich Hinsberg[1]), „daß sie nur schwierig und nur im speziellen Falle stattfindet". Wir wollen aber doch diese Möglichkeit nicht außer acht lassen.

Bei der α-Sulfondipropionsäure waren nicht nur zwei aktive Formen, sondern auch zwei inaktive zu erwarten, daß nur die eine der vier Formen erhältlich war, ist schon durch die eben gemachte Annahme erklärlich. In der Lösung befinden sich bald nach ihrer Herstellung Meso- (mit einem rechts- und einem linksdrehenden Kohlenstoffatom in jedem Molekül) und Racemform (d. i. gleich viele Moleküle mit zwei rechtsdrehenden und mit zwei linksdrehenden Kohlenstoffatomen in jedem Molekül) im Gleichgewicht. Wenn die Lösung beim Abdunsten in bezug auf die eine dieser Formen zuerst gesättigt wird, so krystallisiert diese und das Gleichgewicht wird gestört, um sich bald wieder einzustellen und fortgesetzte Krystallisation derselben Form verursachen.[2])

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war festzustellen, ob die oben gegebene Erklärung der Nichtexistenz von Stereoisomeren α-Sulfondipropionsäuren zuträfe oder nicht. Zu diesem Zweck wollte ich zuvörderst das nächsthöhere Homologe, die α-Sulfondibuttersäure (Formel IV, S. 244) untersuchen, von dem ich voraussetzte, daß sie auch nur in einer Form erhältlich sein würde. Dann sollte eine Sulfondifettsäure, die kein bewegliches Wasserstoffatom, also keine Möglichkeit für Enolbildung besitzt, z. B. die symmetrische α-Sulfondimethyläthylessigsäure $[HOCO.C(CH_3)(C_2H_5)]_2SO_2$ hergestellt und hieran gezeigt werden, daß in diesem Falle aktive Formen gewonnen werden könnten.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 85, 351 (1912).
[2]) Vgl. H. Leuchs, Ber. 54, 832 (1921).

Das Resultat bei der Untersuchung der α-Sulfondibuttersäure war jedoch sehr überraschend. Es gelang nämlich die aktiven Komponenten dieser Säure nicht nur durch Synthese, sondern auch durch Zerlegung der Racemform in Lösung zu erhalten und ihre Racemisationsgeschwindigkeit zu messen. Wenig angenehme Überraschungen bereitete mir aber dann die Darstellung der α-Sulfondimethyläthylessigsäure. Im Laufe der Arbeit änderten sich somit die Ansichten und dahin auch das Ziel der experimentellen Untersuchungen, wenigstens zum Teil.

Für die Darstellung der α-Sulfondicarbonsäuren kamen zwei Methoden in Betracht. Die eine, die Synthese aus Sulfondiessigester, Natrium und Alkyljodid[1]) erfordert Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren bei hoher Temperatur und ließ nur geringe Ausbeuten erwarten, sie wurde daher verworfen. Die andere Methode ist auf S. 243 erwähnt und bestand in der Oxydation der entsprechenden α-Thiodifettsäuren. Diese selbst konnten mit kleinen Abänderungen nach bekannten Methoden (s. bei den betr. Säuren) hergestellt werden.

Diese zweite Herstellungsmethode der α-Sulfondifettsäuren brachte große Vorteile mit sich. Wenn z. B. bei der Synthese der α-Sulfondibuttersäure mittels Äthylhaloiden alle Versuche diese Säure in verschiedenen Formen zu erhalten, vergebens waren, so durfte man daraus nicht notwendig schließen, daß nur diese eine Form existenzfähig sei oder daß die etwa primär gebildeten verschiedenen Formen allzu unbeständig seien, als daß sie nachgewiesen werden könnten. Die angewandten Methoden waren vielleicht für den Zweck ungeeignet. Wenn aber die Sulfondibuttersäure wirklich in verschiedenen Formen zu existieren vermochte, die für den Nachweis genügend beständig waren, so mußte nach meiner Ansicht jede Form der Sulfondibuttersäure durch Oxydation der entsprechenden Form der α-Thiodibuttersäure erhältlich sein.[2]) Bislang war freilich von den Thiodifettsäuren, mit Ausnahme der α-Thiodilactylsäure, nur je eine Form bekannt, so daß die

[1]) Vgl. S. 243.

[2]) Siehe jedoch S. 304, wo der Nachweis gebracht wird, daß bei der Oxydation der α-Thiodiisovaleriansäure sterische Umwandlung stattfinden kann.

Schwierigkeiten vielleicht nur um einen Schritt zurückverlegt worden waren. Jedenfalls hatte ich aber auf diese Weise zwei Möglichkeiten, von denen zu hoffen war, daß wenigstens die eine zum Ziel führte. Und wenn keine experimentellen Schwierigkeiten bei der Zerlegung und Oxydation auftraten, so gab diese Herstellungsmethode einen Weg, die verschiedenen möglichen Formen der α-Sulfondifettsäuren auch synthetisch zu erhalten und zugleich den genetischen Zusammenhang zwischen den verschiedenen Konfigurationen der α-Thiodifettsäuren und der verschiedenen Konfigurationen der Sulfondifettsäuren klarzulegen.

Die vorliegende Arbeit zerfällt somit in zwei Abschnitte. Im ersten berichte ich über die recht mühsame Herstellung der verschiedenen Formen der als Ausgangsmaterial nötigen α-Thiodicarbonsäuren, im zweiten über die experimentell weit einfachere Herstellung der gesuchten α-Sulfondicarbonsäuren und die Untersuchungen ihrer Racemisationsmöglichkeiten. Der erste Teil (S. 249—278) behandelt die Darstellung der verschiedenen Formen der α-Thiodibuttersäure und der α-Thiodiisovaleriansäure. Der zweite Teil (S. 282—316) umfaßt die Darstellung und Untersuchung der verschiedenen Formen der α-Sulfondibuttersäure und der α-Sulfondiisovaleriansäure. Gewissermaßen als Einschiebsel wird ein Zwischenprodukt der Oxydation der Thiodiisovaleriansäure, eine Sulfoxydiisovaleriansäure (S. 278 ff.) beschrieben werden.

II. Erster Teil.

Über Stereoisomerie bei α-Thiodifettsäuren.

Die S. 243 beschriebene, von Lovén angewandte Methode zur Darstellung der α-Thiodibuttersäure, α-Thiodiisobuttersäure und α-Thiodiisovaleriansäure weicht von der älteren, für α-Thiodilactylsäure angewandte Methode[1]) darin ab, daß für diese Säure α-chlor-[später α-brom-[2])] propionsaures Kalium mit Kaliumsulfid in wäßriger Lösung umgesetzt wurde, während

[1]) Dies. Journ. [2] 29, 373 (1884).
[2]) Ber. 29, 1135 (1896).

die erstgenannten Säuren aus dem Ester der entsprechenden α-bromsubstituierten Fettsäuren und Kaliumsulfid in alkoholischer Lösung hergestellt wurden. Als später die α-bromsubstituierten Fettsäuren leichter erhältlich wurden, konnten die α-Thiodibuttersäure und auch die α-Thiodiisovaleriansäure, ebenso wie die α-Thiodilactylsäure hergestellt werden.[1]) Dagegen mißlang der Versuch, die α-Thiodiisobuttersäure auf demselben Wege zu bereiten; es wurde nur α-Oxyisobuttersäure erhalten.[2]) Das Alkalisalz einer α-bromsubstituierten Fettsäure kann also mit Kaliumsulfid in wäßriger Lösung in zwei verschiedenen Weisen reagieren:

$$2\,KOCO.CHBrR + K_2S = \begin{matrix} KOCO.CHR \\ | \\ S \\ | \\ KOCO.CHR \end{matrix} + 2\,KBr \quad (I),$$

$$KOCO.CHBrR + KOH = KOCOCH(OH)R + KBr \quad (II).$$

Die Reaktion scheint um so weniger nach (I) zu verlaufen, je mehr und je größere Alkyle an das α-Kohlenstoffatom gebunden sind. Die Säuren (1) bis (3) können daher mit Vorteil nach Gleichung (I) erhalten werden. Die Säure (4) ist dagegen bei dieser Reaktion nur neben beträchtlichen Mengen von Oxyisovaleriansäure zu erhalten; immerhin ist die Ausbeute an Thiodiisovaleriansäure noch relativ groß.[3]) Die α-Thiodiisobuttersäure (5) und die α-Thiodimethyläthylglykolsäure (6)[4]), die

$$\begin{matrix} HOCOCH_2 \\ | \\ S \\ | \\ HOCOCH_2 \end{matrix} \quad (1), \qquad \begin{matrix} HOCOCHCH_3 \\ | \\ S \\ | \\ HOCOCHCH_3 \end{matrix} \quad (2), \qquad \begin{matrix} HOCOCHC_2H_5 \\ | \\ S \\ | \\ HOCOCHC_2H_5 \end{matrix} \quad (3),$$

$$\begin{matrix} HOCOCHC_3H_7 \\ | \\ S \\ | \\ HOCOCHC_3H_7 \end{matrix} \quad (4), \qquad \begin{matrix} HOCOC(CH_3)_2 \\ | \\ S \\ | \\ HOCOC(CH_3)_2 \end{matrix} \quad (5), \qquad \begin{matrix} HOCOC(CH_3)C_2H_5 \\ | \\ S \\ | \\ HOCOC(CH_3)C_2H_5 \end{matrix} \quad (6).$$

sämtliche Wasserstoffatome der α-Kohlenstoffatome durch Alkyl ersetzt enthalten, können nach Gleichung (I) überhaupt nicht dargestellt werden. Um die Bildung von Oxysäuren zu vermeiden, wurden daher im letzteren Falle die Ester in abso-

[1]) Vgl. S. 252 und S. 259.

[2]) Dies. Journ. [2] **33**, 105 (1886).

[3]) Vgl. S. 260.

[4]) Über die Darstellungsmöglichkeiten und die Eigenschaften der verschiedenen Formen der Säure (6) werde ich bald Näheres berichten.

lutem Alkohol umgesetzt. Von der letztgenannten Säure wurden auch so nur 30% der Theorie gewonnen, während die übrigen 70% unter Bromwasserstoffabspaltung in Ester von ungesättigten Säuren übergingen. Die Möglichkeit des Eintritts des Schwefelatoms für Halogen in die Moleküle dieser Säuren wird also durch sterische Verhältnisse stark beeinflußt.[1])

Vergleicht man die hier behandelten Säuren miteinander, so zeigen ihre Eigenschaften nur die graduellen Unterschiede, wie sie bei homologen Verbindungen gewöhnlich sind.

Da die hier untersuchten Säuren schon früher mehr oder minder bekannt waren, wurden die alten Namen angewandt und auf eine einheitliche Nomenklatur verzichtet. Somit wird z. B. die Säure (2) Thiodilactylsäure und die Säure (3) Thiodibuttersäure genannt.

a) α-Thiodibuttersäure.[2])

Die α-Thiodibuttersäure, Formel (3) S. 250, die zwei gleichwertige unsymmetrische Kohlenstoffatome besitzt, muß nach der van't Hoff-Le Belschen Theorie in vier stereoisomeren Formen, Meso-, Racem-, Rechts- und Linksform auftreten. J. M. Lovén[3]) hat eine Thiodibuttersäure vom Schmp. 105° dargestellt. Ob diese Säure der Meso- oder Racemform entspricht, war bis jetzt nicht aufgeklärt.

Zur Darstellung der Thiodiglykolsäure hat Lovén[4]) eine Methode ausgearbeitet, die gute Ausbeuten gibt. Dieselbe Methode wendete ich zur Darstellung der α-Thiodibuttersäure mit gleichfalls gutem Erfolge an. Aus dem dabei gebildeten Reaktionsprodukt erhielt ich zwei verschiedene α-Thiodibuttersäuren in ungefähr gleicher Menge, von denen die eine mit

---

[1]) Die Bildung der Thiodifettsäuren geschieht natürlich nach zwei bimolekularen Reaktionen: zuerst entsteht Thiooxyfettsäure [HOCOCH(SH)R] und dann daraus mit einem zweiten Molekül Bromfettsäure Thiodifettsäure [dies. Journ. [2] 29, 367 (1884)]. Wahrscheinlich ist die sterische Hinderung bei der zweiten Reaktion am größten.

[2]) Die hier mitgeteilte Untersuchung der α-Thiodibuttersäure wurde im wesentlichsten Teile schon im Jahre 1917 abgeschlossen und in den „Kem.-Mineral. föreningen i Lund, Festskrift vid dess femtioårsjubileum" (C. W. K. Gleerup, Lund 1918) veröffentlicht.

[3]) Dies. Journ. [2] 33, 104 (1886).

[4]) Ber. 27, 3059 (1894).

Hilfe einer optisch aktiven Base in die aktiven Komponenten zerlegt werden konnte.

Herstellungsmethode.

13,5 g Natriumhydroxyd wurden zu einem Volumen von 30 ccm in Wasser gelöst. Die eine Hälfte der Lösung wurde mit Schwefelwasserstoff gesättigt und beide Teile zusammengegossen. 50,5 g α-Brombuttersäure wurden mit einer Lösung von 43 g krystallisierter Soda in 15 g Wasser neutralisiert und die Natriumsulfidlösung eingerührt. Unter starker Wärmeentbindung trat die Reaktion ein; die Lösung erstarrte zu einer breiigen Masse, die nach einigen Stunden zur Vervollständigung der Reaktion auf dem Wasserbad erwärmt wurde. Nach der Neutralisation mit Salzsäure wurde, wenn nötig, mit Wasser verdünnt, bis alles in Lösung gegangen war und sodann filtriert. Mit einer konzentrierten Lösung von Bariumchlorid wurde dann auf dem Wasserbade ein schwer lösliches Bariumsalz ausgefällt. Nachdem sich der Niederschlag auf dem Wasserbad abgesetzt hatte, wurde er auf einem Filter gesammelt und gründlich gewaschen. Das Salz wog lufttrocken 42,5 g. Das sind 82% der Theorie, berechnet als thiodibuttersaures Barium. Aus dem Salz wurde die Säure mit verdünnter Schwefelsäure, von der etwa 10% Überschuß angewandt wurden, in Freiheit gesetzt. Die schwefelsäurehaltige Lösung der Säure wurde unter Ausscheidung eines Öles bis 40—45 g abgedampft. Beim Abkühlen schied sich aus beiden Schichten eine Krystallmasse ab, die abgesaugt und mit einigen ccm Wasser gewaschen wurde; beim Umkrystallisieren aus dem gleichen Gewicht Wasser wurden 8,4 g einer Säure vom Schmp. 97—99° erhalten. Da die Säure beim langsamen Auskrystallisieren bedeutend leichter rein erhalten wird, wurde sie in ihrem fünffachen Gewicht Wasser gelöst. Aus dieser Lösung krystallisierten 6,2 g Säure mit dem Schmp. 107—108°. Das reinste Produkt hatte den Schmp. 109°.

Entweder direkt aus der schwefelhaltigen Mutterlauge ohne merkbares Einengen oder auch nach dem Extrahieren mit Äther und nochmaligem Lösen in wenig Wasser (der Äther muß in diesem Falle vollständig vertrieben sein) kry-

stallisierten nach einigen Tagen 6—4 g einer Säure, die aus oktaederförmigen Krystallen von einigen Millimetern Kantenlänge, Schmp. 78—80°, bestand. Aus dem halben Gewicht Wasser umkrystallisiert erhöhte sich ihr Schmp. auf 81—82°. Das reinste Produkt hatte den Schmp. 82°.

Nachdem so etwa 12 g Säure aus der Mutterlauge abgeschieden waren, konnten durch fraktionierte Krystallisation keine weiteren Mengen reiner Säure erhalten werden. Daher wurde die Lösung, wenn noch schwefelsäurehaltig, mit Äther ausgeschüttelt; der bei dessen Verdunsten hinterbleibende Rückstand in Wasser aufgenommen oder, wenn schwefelsäurefrei, ein wenig verdünnt. Die Hälfte der Lösung wurde dann mit konzentrierter Kaliumhydroxydlösung neutralisiert. Beim Mischen der beiden Hälften fiel eine Krystallmasse aus, die sich nach mehrstündigem Stehen an einem kühlen Orte noch merkbar vermehrte. Die abgesaugte Krystallmasse — saures thiodibuttersaures Kalium — wurde dreimal umkrystallisiert, hiernach wurde das Salz mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt und die Säure extrahiert. Aus der wäßrigen Lösung krystallisierten kleine Mengen einer Säure, die nach erneutem Umkrystallisieren bei 82° schmolz und das gleiche Aussehen wie die erstgenannte Säure vom gleichen Schmelzpunkt hatte. (Auch aus der Mutterlauge des sauren Kaliumsalzes wurde die Säure freigemacht und es konnten winzige Mengen von der Säure mit dem Schmp. 109° erhalten werden. Die nicht zerlegten Reste der Säuren wurden bei einer neuen Herstellung von α-Thiodibuttersäure mit verarbeitet.)

Racem-α-thiodibuttersäure.

In folgendem wird der Nachweis geführt, daß die Säure vom Schmp. 82° eine Racemsäure und die Säure vom Schmp. 109° Meso-thiodibuttersäure ist.

Analyse der Racemsäure: 0,0981 g verbrauchten zur Neutralisation 7,90 ccm 0,1204-n-$Ba(OH)_2$.

0,2154 g gaben 0,2450 g $BaSO_4$.
0,2963 g „ 0,5085 g CO_2 und 0,1810 g H_2O.

	Äquiv.-Gew.	% S	% C	% H
Gef.	103,1	15,63	46,80	6,84
Ber.	103,1	15,55	46,56	6,84.

Löslichkeitsbestimmung: 100 ccm gesättigte Lösung enthalten bei 19° 20,2 g (0,98-molare Lösung) und bei 25° 67,6 g Säure (3,28-molare Lösung).

Die Säure ist leicht löslich in Äther, Aceton und Benzol, aber nur wenig in Petroläther.

Die Affinitätskonstante der Racem-α-thiodibuttersäure (Tab. 1, S. 258) ist: $K = 0{,}052$ bei 25°.

Das saure racem-thiodibuttersaure Kalium, $KH(OCO.C_3H_6)_2S$, wurde zur Isolierung der Säure angewandt.

Analyse: 0,1207 g verbrauchten 5,10 ccm 0,0980-n-$Ba(OH)_2$.
0,2018 g gaben 0,0719 g K_2SO_4.
0,1728 g „ 0,1657 g $BaSO_4$.

	Äquiv.-Gew.	% K	% S
Gef.	241,4	16,02	13,18
Ber.	244,3	16,01	13,13.

Aktive Formen.

Um die α-Thiodibuttersäure zu zerlegen, wurde zuerst das saure thiodibuttersaure d-Phenäthylamin (α-Aminoäthylbenzol)[1]) dargestellt. Das Salz der Racemsäure ist im ungefähr 10-fachen seines Gewichtes an Wasser löslich und hat die Zusammensetzung $C_8H_{11}N(HOCO.C_3H_6)_2S$.

Analyse: 0,2426 g gaben 9,30 ccm N_2 bei 17° und 748 mm Hg.
0,2370 g „ 0,1692 g $BaSO_4$.

	% N_2	% S
Gef.	4,36	9,81
Ber.	4,28	9,80.

0,16 g des einmal umkrystallisierten Salzes, gelöst zu einem Volumen von 7,5 ccm, zeigte im 0,5 dm-Rohr eine Drehung der Polarisationsebene um $\alpha_D = +6'$; $[\alpha_D] = +9{,}5°$. Mit Hilfe des sauren Salzes scheint also die Zerlegung der Racemsäure nur langsam, wenn überhaupt, zum Ziele zu führen.[2])

Viel besser zur Spaltung geeignet zeigte sich hingegen das neutrale Salz $(C_8H_{11}N.HOCOC_3H_6)_2S$. Zur Herstellung des Salzes wurden 6,00 g Racemsäure in 5 ccm Wasser gelöst und mit 7,05 g l-Phenäthylamin versetzt. Aus der dickflüssigen Lösung krystallisierten allmählich 5,2 g neutrales Salz.

[1]) Dies. Journ. [2] **72**, 307 (1905).
[2]) Vgl. S. 256.

Eine Lösung von 1,0 g Salz in 2,0 ccm Lösung zeigte im 0,25 dm-Rohr $\alpha_D = -3^0\ 40'$; $[\alpha]_D = -30^0$. Das Salz drehte im 0,25 dm-Rohr:

1 mal umkrystallisiert:
0,215 g in 2,005 ccm Lösung $\alpha = -1^0\ 1{,}5'$; $[\alpha]_D = -38{,}2^0$,

2 mal umkrystallisiert:
0,2206 g in 2,005 ccm Lösung $\alpha = -1^0\ 13{,}5'$; $[\alpha]_D = -44{,}5^0$,

3 mal umkrystallisiert:
0,2157 g in 2,005 ccm Lösung $\alpha = -1^0\ 11'$; $[\alpha]_D = -44{,}1^0$,

3 mal umkrystallisiert:
0,6590 g in 2,005 ccm Lösung $\alpha = -3^0\ 47'$; $[\alpha]_D = -46{,}0^0$.

Die gesättigte Lösung zeigte im 0,25 dm-Rohr $\alpha = -3^0\ 33'$.

100 ccm Lösung enthalten also 30,9 g Salz bei Zimmertemperatur. Schmelzpunkt des Salzes nach der 2. und 3. Umkrystallisation 142—143°.

Analyse: Beim Erhitzen von neutralem l-Thiodibuttersaurem-l-phenäthylamin im Trockenschrank auf 70—80° wurde das Salz zwar leichter, doch konnte keine Gewichtskonstanz erhalten werden — die Wägungsresultate waren 0,3945, 0,3851, 0,3794, ..., 0,3554 — und diese Salzmenge reagierte in Wasser gelöst sauer. Das Phenäthylamin hatte sich also beim Erhitzen teilweise verflüchtigt. Hingegen war beim Trocknen im Exsiccator über Kali im Laufe einer Woche keine Gewichtsabnahme zu konstatieren.

0,2003 g gaben 10,50 ccm N_2 bei 16° und 749 mm Hg.
0,3160 g „ 0,1606 g $BaSO_4$.

	% N_2	% S
Gef.	5,98	6,98
Ber. für Salz mit $1\,H_2O$	6,01	6,88
Ber. „ „ ohne H_2O	6,25	7,15.

Ein Krystallwassergehalt konnte somit durch die Analyse nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden.

Die in Freiheit gesetzte l-Thiodibuttersäure krystallisierte nach einiger Zeit beim Stehen an einem kühlen und trockenen Orte aus konzentrierter Lösung in kurzen Prismen. Schmelzpunkt etwa 35°. Die Säure ist hygroskopisch und die Krystalle zerfließen leicht an der Luft.

Titration: 0,0515 g l-Säure verbrauchten 3,85 ccm 0,1285-n-$Ba(OH)_2$.

Äquivalentgewicht: Gef. 104,1. Ber. 103,1.

Drehungsvermögen: 0,1591 g l-Säure wurde in Wasser zu 2,005 ccm gelöst und zeigte im 0,25 dm-Rohr $\alpha_D = -3^0\ 1'$; $[\alpha]_D = -152^0$; $[M]_D = 313^0$. Eine Lösung der nicht krystallisierten Säure, von der 2,20 ccm zur Neutralisation 0,92 ccm

0,1285-n-$Ba(OH)_2$ verbrauchten, zeigte im 0,5 dm-Rohr $\alpha = -25'$; $[\alpha]_D = -150°$; $[M]_D = -309°$.

Eine Lösung von l-Thiodibuttersäure wurde auf dem Wasserbade ungefähr 4 Stunden auf 100° erwärmt. Nach dem Verdünnen verbrauchten 0,98 ccm Lösung 2,10 ccm 0,1285-n-$Ba(OH)_2$. Die Lösung zeigte im 0,5 dm-Rohr $\alpha = -1°58'$; $[\alpha]_D = -139°$. Nach neuerlichem Erhitzen derselben Säuremenge während 4 Stunden auf 100° und etwas Verdünnen verbrauchten 0,984 ccm Säurelösung 1,82 ccm 0,1285-n-$Ba(OH)_2$ und zeigten im 0,5 dm-Rohr die Drehung $\alpha = -1°36'$; $[\alpha]_D = -131°$. Bei 100° in wäßriger Lösung wird also die aktive Säure langsam in inaktive umgewandelt.

Mit einem jahrelang aufbewahrten, teilweise verflüssigten Präparat, das in 0,2-molarer Lösung ein $[M]_D$ von $-305°$ zeigte, wurden folgende Drehungsbestimmungen bei ungefähr 16° gemacht: Eine mit Natriumhydroxyd zur Hälfte neutralisierte 0,069-molare Wasserlösung zeigte im 1 dm-Rohr $\alpha = -1,80°$, woraus sich für das einwertige Ion $[M]_D = -260°$ berechnen ließ. Eine mit Natriumhydroxyd vollständig neutralisierte 0,041-molare wäßrige Lösung der Säure zeigte im 1 dm-Rohr $\alpha_D = -0,79°$, was $[M]_D = 193°$ ergibt.

Um d-α-Thiodibuttersäure zu erhalten, wurde ebenso wie bei der Herstellung der l-Säure verfahren. Das aus der Mutterlauge des l-thiodibuttersauren l-Phenäthylamin in Freiheit gesetzte Gemisch von d- und r-Säure wurde durch Zugabe von d-Phenäthylamin in das neutrale d-thiodibuttersaure d-Phenäthylamin verwandelt. Nach zweimaligem Umkrystallisieren zeigten 0,2150 g davon in 2,005 ccm Lösung im 0,5 dm-Rohr $\alpha = +2°20'$; $[\alpha]_D = +43,5°$.

Analyse: 0,2340 g gaben 12,65 ccm N_2 bei 17° und 750 mm Hg; gef. 6,16% N_2.

0,3937 g gaben 0,1986 g $BaSO_4$; gef. 6,91% S.

Ebensowenig wie bei l-thiodibuttersaurem l-Phenäthylamin kann aus dem Analysenresultat ein Schluß auf den Krystallwassergehalt gezogen werden.

Die aus dem Salze in Freiheit gesetzte d-Thiodibuttersäure krystallisierte nach einigen Wochen; konnte aber nicht in einer zur Isolierung der Krystalle hinreichenden Menge gewonnen werden.

Bestimmung des Drehungsvermögens. 2,67 ccm Lösung verbrauchten 2,79 ccm 0,1285-n-$Ba(OH)_2$, die Säurelösung zeigte in 0,5 dm-Rohre $\alpha = +1^0 0'$; $[\alpha]_D = +145^0$; $[M]_D = +299^0$.

Meso-α-thiodibuttersäure.

Wie oben gesagt, ist die Säure vom Schmp. 109° Meso-α-thiodibuttersäure; die Säure ist von Lovén schon früher dargestellt worden.

Titration: 0,1275 g Meso-Thiodibuttersäure verbrauchte 12,57 ccm 0,0986-n-$Ba(OH)_2$; gef. Äquivalentgew. 102,9; ber. 103,1.

Löslichkeitsbestimmung: 100 ccm Lösung enthält bei 19° 3,31 g (0,161-molar) und bei 25° 4,03 g Säure (0,196-molar).

Von der Meso-α-thiodibuttersäure wurden ein saures Kaliumsalz, das neutrale Silbersalz und ein saures Phenäthylaminsalz dargestellt und analysiert. Das letztgenannte Salz wurde hergestellt, um festzustellen, ob die Säure sich etwa zerlegen ließe. Das neutrale Phenäthylaminsalz konnte nicht krystallisiert erhalten werden. Die sauren Salze der Mesosäure zeichnen sich, außer durch ihrer gegenüber den entsprechenden neutralen Salzen großen Schwerlöslichkeit auch durch ihre komplizierte Zusammensetzung aus.

Saures meso-thiodibuttersaures Kalium, $(KOCO.C_3H_6)_2S$, $2(HOCOC_3H_6)_2S$, wurde so bereitet, daß man die eine Hälfte einer Lösung der Säure mit Kaliumhydroxyd neutralisierte und die andere Hälfte zusetzte, wobei das Salz ausfiel. Das Salz ist bedeutend leichter löslich in warmem Wasser als in kaltem. Nach zweimaligem Umkrystallisieren wurde es analysiert.

Analyse: 0,2020 g wurden im Trockenschrank bis 110° erhitzt, ohne an Gewicht zu verlieren. Bei 120—130° zersetzt es sich langsam. Beim Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure gab diese Substanzmenge 0,0503 g K_2SO_4.

0,2515 g gaben 0,2524 g $BaSO_4$.

0,2035 g verbrauchten 12,10 ccm 0,09803-n-$Ba(OH)_2$.

	Äquiv.-Gew.	% K	% S
Gef.	171,6	11,17	13,78
Ber.	173,7	11,25	13,84.

Das neutrale meso-thiodibuttersaure Silber, $(AgOCOC_3H_6)_2S$, fällt aus einer Lösung des Kaliumsalzes mit Silbernitrat aus; es wird durch Tageslicht in kurzer Zeit unter Braunfärben teilweise zersetzt.

Analyse: 0,1372 g gaben 0,0710 g Ag.
0,3272 g „ 0,1791 g $BaSO_4$.

	% Ag	% S
Gef.	51,75	7,52
Ber.	51,38	7,64.

Das saure meso-thiodibuttersaure d-Phenäthylamin, $C_8H_{11}N(HOCOC_3H_6)_2S$, $(HOCOC_3H_6)_2S$, wurde zuerst als ein Öl erhalten, krystallisierte aber nach einigen Tagen.

Analyse: 0,2322 g gaben 0,2048 g $BaSO_4$.
0,4369 g „ 10,10 ccm N_2 bei 18,5° und 762 mm Hg.

	% S	% N_2
Gef.	12,12	2,66
Ber.	12,02	2,63.

Aus der Mutterlauge des Phenäthylaminsalzes wurde die Säure in Freiheit gesetzt. Bei der Krystallisation wurde die Mesosäure vom Schmp. 109° erhalten. Die Mutterlauge von dieser Krystallisation zeigte im 0,5 dm-Rohr keine optische Aktivität.

Bei Bestimmung der Affinitätskonstante der Meso-α-thiodibuttersäure bei 25° wurde $K = 0{,}044$ gefunden (Tab. 2).

Bestimmung der Affinitätskonstanten.

In Tabelle 1 und 2 bezeichnen:

V das Volumen der Lösung in Litern, das 1 Mol Säure enthält,

μ_v das molekulare Leitungsvermögen,

K die mit 100 multiplizierte Dissoziationskonstante (k), aus der Formel: $\dfrac{(\mu_v)^2}{\mu_\infty \cdot (\mu_\infty - \mu_v)\, V} = k$,

wobei für μ_∞ der Wert 368 eingesetzt worden ist.

Tabelle 1.
Racem-α-thiodibuttersäure.

V	μ_v	K
30	43,80	0,0536
60	60,30	0,0535
120	82,52	0,0540
240	110,8	0,0540
480	147,4	0,0558
960	189,9	0,0573
	$K = 0{,}054$	

Tabelle 2.
Meso-α-thiodibuttersäure.

V	μ_v	K
30	39,94	0,0440
60	55,45	0,0446
120	76,19	0,0450
240	103,6	0,0460
480	139,1	0,0479
960	182,9	0,0518
	$K = 0{,}045$	

Wie aus den Tabellen ersichtlich ist, wird die sekundäre Dissoziation bei der Racemform erst bei bedeutend größerer Verdünnung merkbar als bei der Mesoform.

b) α-Thiodiisovaleriansäure.

Durch Einwirkung von Kaliumsulfid auf den Ester der α-Bromisovaleriansäure in alkoholischer Lösung stellte Lovén den α-Thiodiisovaleriansäureester her[1]):

$$2\,C_2H_5O.CO.CHBr.CH(CH_3)_2 + K_2S = S[CH(CO_2C_2H_5).CH(CH_3)_2]_2 + 2\,KBr.$$

Durch Verseifung mit Bariumhydroxyd hat Lovén das schwerlösliche Bariumsalz der Säure gewonnen und daraus diese selbst in kleiner Menge krystallisiert erhalten. Außer den Analysen der Säure und des Bariumsalzes hat er nur die ungefähre Löslichkeit der Säure in Wasser mitgeteilt. Wie bei der Thiodibuttersäure sind auch bei der α-Thiodiisovaleriansäure die beiden α-Kohlenstoffatome unsymmetrisch und einander gleichwertig, so daß auch von dieser Säure eine Mesoform, eine Racemform und zwei optisch aktive Formen erhalten werden sollten. Lovéns Säure war natürlich inaktiv; ob sie der Meso- oder Racemform entsprach, kann nicht mehr festgestellt werden. Wahrscheinlich besaß sie die Mesoform.

Bei der erneuten Herstellung der Säure ging ich entweder von Gärungsamylalkohol, der in alkalischer Lösung mittels Kaliumpermanganat sich leicht oxydieren läßt[2]), oder direkt von käuflicher Isovaleriansäure (einer Mischung von Isopropylessigsäure und aktiver Methyläthylessigsäure) mit der spezifischen Drehung $[\alpha]_D = +3{,}15^0$ aus.[3]) Die Valeriansäure führte ich in α-Bromisovaleriansäureester oder in α-Bromisovaleriansäure nach dem wenig abgeänderten Verfahren von Volhard[4]) und Schleicher[5]) über. Für die Bereitung der Thiosäure benutzte ich auch hier die von Lovén für Thiodiglykolsäure ausgearbeitete Methode.[6]) Es wurde also die α-Bromisovalerian-

[1]) Dies. Journ. [2] **33**, 113 (1886).
[2]) Bull. [4] **5**, 920 (1909).
[3]) Andere Ausgangsmaterialien waren im Jahre 1918 nicht erhältlich.
[4]) Ann. Chem. **242**, 141 (1887).
[5]) Ann. Chem. **267**, 115 (1892).
[6]) Ber. **27**, 3059 (1894).

säure mit gesättigter Sodalösung neutralisiert und die berechnete Menge Natriumsulfid in übersättigter Lösung zugegeben. Nach zweistündigem Erwärmen auf dem kochenden Wasserbade wurde die Thiodiisovaleriansäure als Bariumsalz ausgefällt. Dies Salz ließ sich aber nur schwierig von übelriechenden Verunreinigungen befreien. Die Ausbeute an Bariumsalz betrug ungefähr 55% der theoretischen. Bessere Ausbeuten und reinere Produkte wurden erhalten, wenn man von dem Ester der Bromisovaleriansäure ausging. Diese Methode sei daher etwas eingehender beschrieben.

Herstellung des α-Bromisovaleriansäureester.

Es wurden in 102 g (1 Mol) Isovaleriansäure 10,3 g weißer Phosphor eingetragen und dann tropfenweise, je nach dem Verbrauch, 293 g ($^{11}/_{8}$ g-Atome) Brom zugefügt.[1]) Anfangs reagiert das Brom schnell und unter Wärmeentwicklung, später muß man erwärmen und zwar beim Zusatz der restlichen Menge Brom bis auf 120° in einem Schwefelsäurebad. Der entweichende Bromwasserstoff wurde sorgfältig gekühlt und in Wasser aufgenommen. Nach Aufhören der Gasentwicklung, ließ man die Temperatur auf ungefähr 80° sinken und setzte dann zu dem α-Bromisovaleriansäurebromid 90 ccm absoluten Alkohol, anfangs mit größter Vorsicht, hinzu. Wenn die erneute Bromwasserstoffentwicklung aufgehört hatte, sah man die Reaktion als beendet an, wusch das erkaltete Öl mit Wasser und Bicarbonatlösung, trocknete es mit geschmolzenem Chlorcalcium und destillierte es im Vakuum. $Sdp._{14}$ 76—78°. Ausbeute 167 g, d. h. 80% der theoretischen. Durch eine Analyse wurde der Bromgehalt zu 37,46% bestimmt; berechnet 38,28%.

Herstellung der α-Thiodiisovaleriansäureester.

Eine Lösung von Natriumsulfid in absolutem Alkohol wurde folgendermaßen bereitet. 6,9 g (0,3 g-Atome) Natrium wurde in 100 g absolutem Alkohol gelöst. Die eine Hälfte der Lösung wurde mit getrocknetem Schwefelwasserstoff gesättigt und mit der anderen Hälfte vermischt. Die ganze Lösung wurde unter Kühlung zu 62,6 g (0,3 g-Äquiv.) α-Bromisovaleriansäureester gesetzt. Die Reaktion trat unter langsamer Erwärmung ein; von Zeit zu Zeit wurde gekühlt, so daß die Temperatur niemals über 40° stieg; nach einigen

[1]) Um explosionsähnliche Gasentwicklung zu verhindern, ist es ratsam, mit Bleidraht umwickelte poröse Porzellanscheiben in das Reaktionsgefäß zu geben.

Stunden brauchte nicht mehr gekühlt zu werden, und die Reaktionsmasse wurde über Nacht sich selbst überlassen; schließlich wurde eine Stunde lang auf dem Wasserbade zum Sieden erwärmt. Die Reaktion einer mit Wasser versetzten Probe war jetzt neutral. Von dem Alkohol wurden 80 g abdestilliert; nach dem Abkühlen des Rückstandes wurden Wasser und 10 ccm 4-n-Kaliumhydroxydlösung zugesetzt, wobei der neutrale Ester ausfiel und das Natriumbromid sich löste. Der Ester wurde mit Äther aufgenommen, mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum destilliert. Bei 17 mm ging ein Vorlauf, hauptsächlich bei 70—80°, über; dann stieg die Temperatur schnell auf 160° und bei 165—168° destillierten 29,8 g Thiodiisovaleriansäureester über, entsprechend einer Ausbeute von 68%.

Analyse: 0,2676 g Ester gaben 0,2185 g $BaSO_4$; gef. 11,22; ber. für $C_{14}H_{26}O_4S$ 11,05% S.

Im Polarimeter zeigte sich der Ester optisch aktiv (α_D im 1 dm-Rohr = — 4'), ein Verhalten, das natürlich auf Derivate der aktiven Methyläthylessigsäure zurückzuführen ist. Diese Säure macht von der angewandten Valeriansäure 10—15% aus und veranlaßt die Bildung von isomeren Estern, die zusammen mit dem gewünschten überdestillieren. Der erhaltene Thiodiisovaleriansäureester ist also ein Gemisch von den Estern der Thiodiisopropylglykolsäure (I), α-Methyläthyl-α_1-isopropylthiodiglykolsäure (II) und Thiodimethyläthylglykolsäure (III):

$$\begin{array}{l} HOCO.CH.CH(CH_3)_2 \\ \quad\quad S \\ HOCO.CH.CH(CH_3)_2 \end{array} \quad \text{(I)}, \qquad \begin{array}{l} HOCO.C(CH_3)(C_2H_5) \\ \quad\quad S \\ HOCO.CH.CH(CH_3)_2 \end{array} \quad \text{(II)},$$

$$\begin{array}{l} HOCO.C(CH_3)(C_2H_5) \\ \quad\quad S \\ HOCO.C(CH_3)(C_2H_5) \end{array} \quad \text{(III)}.$$

Die Hauptmenge entspricht naturgemäß der Formel I. Der Ester der Säure III könnte mit höchstens 30 prozent. Ausbeute aus reinem inaktiven Brommethyläthylessigsäureester erhalten werden[1]) und kann folglich nicht mehr als 6% des Gemisches betragen. Wenn man berücksichtigt, daß ein Teil

[1]) Vgl. S. 250.

des Brommethyläthylessigsäureesters für die Bildung des Esters der unsymmetrischen Säure (II) verbraucht wird, muß man den Gehalt an Ester der Säure (III) noch geringer einschätzen. Dagegen wäre es denkbar, daß der Ester der Säure (II) (streng genommen sind es zwei Ester) in größerer Menge, vielleicht bis zu 20% des Gemisches ausmachte.

Andere Nebenprodukte. Nachdem die Ester der α-Thiodiisovaleriansäuren der braunen alkalischen Lösung mit Äther entzogen waren, wurde aus der Lösung durch Zusatz von Säure ein braunes Öl ausgeschieden, das mit Äther aufgenommen wurde. Die wäßrige Lösung war jetzt farblos geworden. Die Ätherlösung wurde getrocknet und destilliert. Von ungefähr 70° bei 760 mm bis 170° bei 17 mm ging die Substanz mit steigender Temperatur gleichförmig über. Die Fortsetzung der Arbeit mußte aber eingestellt werden, weil der entsetzliche Geruch der Substanzen sich nicht nur im Zimmer, sondern (wahrscheinlich durch die Abwässer) auch im ganzen Stadtteile verbreitete.

Verseifung des Estergemisch und Trennung der Thiodiisovaleriansäuren.

Die überdestillierten Ester der Thiodiisovaleriansäuren sind in Wasser praktisch unlöslich. Sie wurden daher mit alkoholischem Kali verseift. In 5 ccm Wasser wurden 6 g Kaliumhydroxyd gelöst und 9 g Ester und 2 ccm Alkohol hinzugesetzt. Nach 2—3 Minuten Erwärmung auf dem Wasserbade hatten sich unter Aufsieden die beiden Schichten miteinander gemischt. Nach einer Stunde war die Hydrolyse als vollendet anzusehen. (Ein besonderer Versuch zeigte, daß nach einer Stunde 99,8% der Ester verseift sind.) Zu langes Erhitzen hat Braunfärbung zur Folge.

Die alkalische Lösung der Kaliumsalze wurde verdünnt und mit Schwefelsäure neutralisiert. Für jedes hundertstel Mol (2,9 g) der hydrolysierten Ester wurde ein hundertstel Mol Strychninsulfat [8,74 g $(Str)_2H_2SO_4, 6H_2O$] in so viel warmem Wasser gelöst, daß das Volumen der beiden Lösungen 125 ccm betrug. Unter ständigem Umrühren und je nach der Zunahme der Fällung des Salzes wurde die Strychninsulfatlösung zu der erwärmten Lösung der Kaliumsalze der Thiodiisovaleriansäuren zugesetzt. (Wenn die ganze Menge des Strychninsulfats auf einmal zugegeben wird, oder wenn die Lösungen nicht warm sind, kann es vorkommen, daß zusammen mit dem erwarteten

Salz auch größere Mengen des Salzes einer aktiven Säure ausfallen.) Nach einer Stunde wurde die Fällung (I) von der noch warmen Mutterlauge (II) durch Absaugen getrennt und mit einigen ccm Wasser gewaschen. Das Strychninsalz wurde mit seinem 5-fachen Gewicht warmen Wassers zusammengerührt und mit einem Überschuß von Ammoniak zerlegt; die Mutterlauge des ausgefällten Strychnins, eine Lösung von Ammoniumsalzen und Ammoniak wurde eingeengt und mit Schwefelsäure versetzt. Aus je 1 g Ester wurden rund 0,50 g Säure vom Schmp. 133—134° erhalten. Durch Umkrystallisieren aus der 40—50-fachen Menge Wassers (10 ccm Wasser für jedes Gramm Strychninsalz) wird die Säure in reinem Zustande gewonnen. Schmp. 136—137°. Die Mutterlaugen dürfen nicht zu weit eingeengt werden, weil das Strychninsalz immer von kleinen Mengen Salz einer aktiven Säure begleitet ist.

I. Aus 13,5 g Ester wurden 35,0 g lufttrocknes Strychninsalz erhalten und hieraus 6,9 g Säure vom Schmp. 136° oder 64% der aus der ganzen Estermenge berechneten Ausbeute. Die Mutterlaugen (25 ccm) zeigten im 1 dm-Rohr $\alpha = -1°21'$.

II. 14,8 g Ester gaben 35,2 g Strychninsalz und 7,15 g Säure vom Schmp. 136°, oder 60% der berechneten Menge, und 15 ccm Mutterlauge mit $\alpha = -1°7'$.

Eine 0,3 prozent. wäßrige Lösung der reinen Säure zeigte im 2 dm-Rohr keine merkbare optische Aktivität.

Später wird gezeigt werden, daß diese Säure die Meso-α-thiodiisovaleriansäure ist; und da daraus die Racemform gut erhältlich ist, ist es fraglich, ob es ökonomisch ist, die Mutterlauge (II. oben) des Strychninsalzes weiter zu verarbeiten; dies um so weniger, als man manchmal überhaupt nichts von der erwarteten Säure daraus erhält.

Vor der Entdeckung der Umwandlungsmöglichkeit der Mesosäure in Racemsäure wurde jedoch die Racemsäure nur aus den Mutterlaugen des Strychninsalzes gewonnen. Zu diesem Zwecke wurde das Strychnin ausgefällt, die Lösung eingeengt, angesäuert und mit Äther extrahiert. Die beim Verdampfen des Äthers hinterbleibende Säure wurde in Wasser gelöst — ungefähr 10 ccm warmes Wasser für jedes Gramm hydrolysierten Esters; beim Abkühlen entstand entweder ein trotz aller Bemühungen unkrystallinisch bleibendes Öl oder eine

Krystallmasse. Diese enthielt entweder die später als Racem-α-thiodiisovaleriansäure beschriebenen Prismen, und zwar bis zu 0,05 g wasserfreie Säure pro Gramm Ester oder Nadelbüschel einer schwerer löslichen Säure, die die ganze Lösung durchsetzten. Von dieser Säure wird bis zu 0,06 g pro Gramm Ester erhalten. In jedem Fall bekommt man nur einen kleinen Teil der ganzen Säuremenge in krystallinischem Zustande, denn bald scheiden sich auch Öltropfen aus. Das Auftreten der letzteren Säure ist weder überhaupt, noch gar der Menge nach mit Sicherheit vorauszusehen; gewöhnlich krystallisiert die Racem-α-thiodiisovaleriansäure und auch diese in wechselnder Ausbeute.

Bei ihrem ersten Auftreten (dritte oder vierte Synthese) betrachtete ich die schwerer lösliche Säure nur als Verunreinigung, und da sie oft nur in winzigen Mengen vorkam, wurde ihre Isolierung versäumt. Äquivalentgewicht und Schwefelgehalt, sowie der Siedepunkt des Esters haben aber auch diese Säure als eine Thiodiisovaleriansäure charakterisiert. Ihre optische Indifferenz spricht gegen die Annahme, daß die Säure die symmetrische Thiodimethyläthylglykolsäure ist, die ja optisch aktiv sein sollte.[1]) Es bleibt für sie also nur die Konstitution der Methyläthylisopropylthiodiglykolsäure übrig (Formel II, S. 261).

Durch Oxydation der Säure nach der S. 299 beschriebenen Methode wurde ein Bariumsalz mit $7H_2O$ erhalten, also von derselben Zusammensetzung wie das Bariumsalz der Racem-α-sulfonddiisovaleriansäure. Diese und andere Umstände lassen ihre Untersuchung als sehr interessant erscheinen. Die Arbeiten zur Bestimmung ihrer Konstitution werden daher fortgesetzt.

Meso-α-thiodiisovaleriansäure.

Die durch Hydrolyse der Ester der Thiodiisovaleriansäuren erhaltene Lösung enthält nach voriger Seite mindestens 60–65% einer α-Thiodiisovaleriansäure vom Schmp. 136°. Diese Säure muß eine symmetrische Diisopropylthiodiglykolsäure (I, S. 261) sein, denn die anderen hier auftretenden Säuren dürften, sogar bei quantitativen Ausbeuten, höchstens halb so viel ausmachen. Ein Versuch, die Säure durch Umkrystallisieren des ausgefällten Strychninsalzes in aktive Komponenten zu zerlegen, zeitigte

[1]) Vgl. Fußnote 4 S. 250.

nur die unveränderte Säure vom Schmp. 136°. Dasselbe Resultat wurde bei einem Spaltungsversuch mit Brucin erhalten. Durch Erhitzen lagert sich diese Säure teilweise in die schon früher erwähnte vom Schmp. 115—116° um. Die letztere Säure läßt sich bequem in aktive Komponenten zerlegen. Gemäß der Theorie von van't Hoff-Le Bel ist also die bei 136° schmelzende Säure mit dem schwer löslichen Strychninsalz Meso-α-thiodiisovaleriansäure.

Analyse der Mesosäure $C_{10}H_{18}O_4S = 234{,}2$:

0,1412 g verbrauchten 12,04 ccm 0,1007-n-$Ba(OH)_2$.
0,1397 g gaben 0,1396 g $BaSO_4$.
0,1996 g „ 0,3740 g CO_2 und 0,1359 g H_2O.

	Äquiv.-Gew.	% S	% C	% H
Gef.	116,5	13,73	51,10	7,62
Ber.	117,1	13,69	51,24	7,75

Löslichkeit in Wasser: Eine bei 25° gesättigte Lösung ist 0,41 prozentig oder 0,018-molar und eine bei 17° gesättigte 0,35 prozentig oder 0,015-molar. Bei 80—90° kann die Säure in ihrem 40 fachen Gewicht Wasser gelöst werden. Beim Abkühlen krystallisiert sie in Prismen, beim Abdunsten in sechsseitigen Tafeln.

Die Konstante der primären Dissoziation der Säure ist von Larsson zu $K = 0{,}032$ gefunden worden (Tab. 1, S. 276).

Salze der Mesosäure.

Ein saures Kaliumsalz ließ sich durch Versetzen einer Lösung des neutralen Kaliumsalzes mit der äquivalenten Menge Säure nicht gewinnen; Äquivalentgewicht und Schmelzpunkt der ausgeschiedenen und umkrystallisierten Krystalle zeigten, daß diese aus der reinen Säure bestanden.

Die neutralen Kalium- und Natriumsalze sind in einem Bruchteil ihres Gewichtes an Wasser löslich.

Das neutrale Magnesiumsalz, aus 1,17 g Säure und Magnesiumcarbonat bereitet, fing beim Abdunsten auf dem Wasserbade bei einem Gewicht der Lösung von 14 g an zu krystallisieren. Nach dem Erkalten ging das Salz wieder in Lösung, um sich bei einem Gewicht der Lösung von 6,5 g bei Zimmertemperatur erneut abzuscheiden.

Das neutrale Bariumsalz wird beim Eindunsten der Lösung in schmalen, wahrscheinlich vierseitigen Prismen erhalten.

Analyse von $Ba(OCO.C_4H_8)_2S, 2H_2O$.

0,2356 g Salz wurden im Exsiccator über Schwefelsäure nicht leichter, verloren aber im Trockenschrank bei 100—110° 0,0175 g; über Nacht mit der Luft in Berührung wog das Salz wieder 0,2355 g.

0,1680 g Salz gaben 0,0963 g $BaSO_4$.

	% H_2O	% Ba
Gef.	7,44	33,74
Ber.	8,89	33,88

Löslichkeitsbestimmung: Die bei 16,7° gesättigte Lösung ist 2,2 prozentig oder 0,054-molar.

Die neutralen Calcium- und Strontiumsalze haben ungefähr dieselbe Löslichkeit wie das Bariumsalz.

Das neutrale Kupfersalz fällt aus einer Lösung des Kaliumsalzes mit Kupfersulfat als blaugrüne Masse, die sich unter der Mutterlauge über Nacht in große, durchsichtige blaue, an der Luft verwitternde Krystalle umwandelt. Im Exsiccator änderte die Substanz unter Wasserverlust (etwa 8%) nochmals ihre Farbe, und zwar in Hellgrün.

Das neutrale Silbersalz ist schwer löslich und im diffusen Tageslicht ziemlich beständig.

Das neutrale Strychninsalz wurde zur Abscheidung der Säure sowie auch bei dem Versuch, die Säure zu zerlegen, benutzt; es fällt aus warmem Wasser in kurzen Prismen aus.

Analyse $(C_{21}H_{22}O_2N_2)_2C_{10}H_{18}O_4S, 3\,^1/_2H_2O$(?):

0,4944 g Salz gaben 0,1182 g $BaSO_4$.

0,3111 g wurden im Trockenschrank bis 95—100° erhitzt. Nach 20 Minuten schmolz das Salz und hatte da 0,0182 g an Gewicht verloren. Bei längerem Erhitzen bei dieser Temperatur trat teilweise Verkohlung ein.

0,7020 g Salz wurden während 12 Stunden bei 70—80°, wobei sie sich verflüssigten und wieder fest wurden, 0,0416 g leichter; nach weiteren 4 Stunden bei 80—90° betrug der Verlust 0,0428 und nach nochmals 12 Stunden bei 80—90° insgesamt 0,0436 g. Im Exsiccator wird das Salz jeden Tag etwa 0,25% leichter, scheint dabei jedoch Spuren von Schwefelsäure aufzunehmen, denn 0,5568 g, die im Exsiccator während 3 Tagen 0,0039 g leichter geworden waren, wogen, einen Tag an der Luft aufbewahrt, 0,5577 g.

	% H_2O		% S
Gef.	5,86	6,21	3,28
Ber. für 4(3)H_2O	7,40	(5,65)	3,29 (3,35).

Die Löslichkeit in Wasser ist bei Zimmertemperatur 0,18 g und bei 80—90° 0,6 g in 100 ccm.

Das neutrale Brucinsalz wurde auch zu einem Spaltungsversuch benutzt. 1,17 g Säure und 4,66 g Brucin wurden in 200 ccm Wasser von 70—80° gelöst. Bei langsamem Abkühlen und ständigem Impfen (mit Krystallen von einem Vorversuch) trat Krystallisation bei 60° ein. Nach einigen Stunden wurde die Krystallmasse, 4,35 g luftgetrocknetes Salz, abgesaugt. Das Salz wurde zweimal aus dem 30—40-fachen Gewicht Wasser umkrystallisiert. Die Mutterlauge des zweimal umkrystallisierten Salzes, 77 ccm, hinterließ beim Eindunsten 0,449 g lufttrockenes Salz; somit lösen sich bei etwa 15° C ungefähr 0,6 g Salz in 100 ccm Wasser.

Analyse des Salzes $(C_{23}H_{26}O_4N_2)_2C_{10}H_{18}O_4S, 8H_2O$:
0,3937 g Salz verloren im Exsiccator 0,0482 g.
0,6633 g Salz gaben 0,1318 g $BaSO_4$.

	% H_2O	% S
Gef.	12,24	2,73
Ber.	12,35	2,75.

Aus dem zweimal umkrystallisierten Salz wurde die Säure freigemacht; sie hatte nach dem Umkrystallisieren aus Wasser den Schmp. 136° und zeigte in 0,3 prozent. Lösung im 2 dm-Rohr kein merkbares Drehungsvermögen.

Das neutrale Salz mit l-α-Phenäthylamin[1]) trocknete in Wasserlösung ein, ohne während 8 Monaten zu krystallisieren.

Neutraler Äthylester. Eine Lösung von 7,1 g (0,03 Mol) Säure in 11 g absolutem Alkohol (eine annähernd gesättigte Lösung) wurde bei 18—20° mit trocknem Chlorwasserstoff gesättigt, wonach die Lösung in einem gut verschlossenen Kölbchen während anderthalb Tage bei 20—30° C gehalten wurde. Der Ester wurde mit 300 ccm Wasser ausgefällt, mit Natriumcarbonatlösung gewaschen, in Äther aufgenommen, mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum destilliert. $Sdp._{13}$ 160—162°. Ausbeute 7,0 g; also 81% der theoretischen.

[1]) Vgl. S. 254.

Analyse von $(C_2H_5OCOC_4H_8)_2S$:
0,2359 g Ester gaben 0,1900 g $BaSO_4$.
Gef. 11,05. Ber. 11,05 % S.

2,28 g wurden verseift (nach S. 262). Die wäßrige Lösung der Säure schied 1,60 g Mesosäure (ber. 1,84 g) ab; bei einem Volumen von 6 ccm war die Mutterlauge in bezug auf Racemsäure übersättigt. Beim Impfen krystallisierten nämlich 0,10 g krystallwasserhaltige Racemsäure aus (siehe unten). Die Umwandlung der Meso- in die Racemform ist während des eine Stunde lang dauernden Erhitzens mit Kaliumhydroxyd und der Destillation vor sich gegangen.

Ein Versuch zur Darstellung des Amids durch Auflösen des Esters in alkoholischem Ammoniak bei Zimmertemperatur und einwöchigem Erwärmen auf 30—40° mit geringem Überdruck von Ammoniak mißlang.

Racem-α-thiodiisovaleriansäure.

Außer der oben beschriebenen Meso-Thiodiisovaleriansäure wurden noch zwei andere Säuren, freilich nur in kleinen Mengen, erhalten (S. 263). Davon ist die in Wasser am leichtesten lösliche ebenfalls eine symmetrische Diisopropylthiodiglykolsäure, denn sie kann auch durch Erhitzen der eben beschriebenen Mesosäure erhalten werden. Sodann ist sie eine Racemsäure, da sie sich über das neutrale Brucin-, Strychnin- und l-α-Phenäthylaminsalz zerlegen läßt.

Herstellung aus der Mesosäure.

Vorversuch. In vier Probierröhrchen wurden je ungefähr 0,5 g Mesosäure eingewogen. Die Röhrchen wurden in einem Schwefelsäurebad von 204—206°[1]) während 15—60 Minuten erhitzt. Der Inhalt jeder Röhre wurde dann in 2,5 ccm 4-n-Kaliumhydroxyd gelöst und ein paar Minuten auf dem Wasserbade erwärmt. Nach Neutralisieren wurde mit der berechneten Menge Strychninsulfat gefällt.

In der folgenden Tabelle bedeutet *g* die in jeder Röhre abgewogene Menge Säure, *Z* die Zeit des Erhitzens in Minuten, ccm die Anzahl Kubikzentimeter zugesetzter Strychninsulfatlösung (6,1 g Strychnin in 106 ccm Lösung enthaltend), *Str* die ausgefällte Menge Strychninsalz und *K* das Gewichtsverhältnis des ausgefällten Strychninsalzes zur erhitzten Säure.

[1]) Bei einem Vorversuch in kochendem Xylol (140°) wurde durch 10-stündiges Erhitzen keine Umwandlung erhalten.

g	Z	ccm	Str	K
0,566	15	28,3	1,621	2,86
0,618	30	31,0	1,618	2,62
0,457	45	22,8	1,195	2,62
0,511	60	23,5[1])	1,316	2,57

Aus der Tabelle geht hervor, daß schon nach 30 Minuten das Gleichgewicht erreicht ist. Aus dem Zahlenwert von *K* kann nicht die Lage des Gleichgewichts von der Umwandlung Meso- ⇄ Racemsäure berechnet werden, weil sicher in dem ausgefällten Strychninsalz auch von dem Salz der aktiven Säure enthalten ist.

11,72 g (0,1 g-Äquiv.) Meso-Thiodiisovaleriansäure wurde in einem Erlenmeyerkölbchen während einer guten halben Stunde im Schwefelsäurebad auf 200—210° erhitzt; dabei trat spurenweise Zersetzung ein, denn die flüssige Säure färbte sich gelblich und bekam einen widerlichen Geruch.[2]) Wenn man die flüssige Masse ruhig erkalten läßt, erhält man eine harzige Masse, die bei der Krystallisation den Kolben zersprengt, und sich, wenn nicht zerkleinert, nur langsam lösen läßt. Darum wurde die noch dickflüssige Masse in heißes, nicht allzu starkes Kaliumhydroxyd gegossen. (Um event. gebildete Anhydride aufzuspalten, wurde immer die Säure in alkalischer Lösung einige Minuten auf dem Wasserbade erwärmt.) Aus der neutralisierten und zu einigen 100 ccm verdünnten Lösung wurde in schon beschriebener Weise (S. 262) die Meso-Thiodiisovaleriansäure mittels ihres Strychninsalzes abgeschieden. Doch wurde nur 0,060 g-Äquiv. oder sechs Zehntel der für die angewandte Säuremenge berechnete Menge Strychninsulfat in 400 ccm warmen Wassers angewandt, und die aus der Mutterlauge des Strychninsalzes freigemachte Racemsäure wurde dann in der gleichen Menge Wasser wie die Mesosäure gelöst.

11,72 g nicht umkrystallisierte Mesosäure, Schmp. 133 bis 134°, ergaben 4,65 g Mesosäure, Schmp. 133—134°, sodann 4,8 g wasserfreie Racemsäure, Schmp. 116—117°, und außerdem optisch aktive Mutterlaugen. Diese letzteren wurden von verschiedenen Krystallisationen vereinigt; sie lieferten bei erneutem Ausfällen noch 0,48 g Mesosäure als Strychninsalz und

[1]) Anstatt 25,5.

[2]) Gasentwicklung konnte nicht bemerkt werden.

0,40 g wasserfreie Racemsäure vom Schmp. 115—116°. Alles in allem wurden also 5,13 g Mesosäure zurückgewonnen; von den restlichen 6,59 g Mesosäure sind 5,21 g als wasserfreie Racemsäure gewonnen worden; das entspricht einer Ausbeute von 79%.

Von der angewandten Mesosäure sind 43,8% zurückgewonnen und 44,4% als Racemsäure isoliert worden; somit ist bei einer Temperatur von 200—205° die Geschwindigkeit der Umwandlung von Racem- in Mesosäure gleich der der Meso- in Racemsäure.

Die Racem-α-thiodiisovaleriansäure wurde anfangs ohne Krystallwasser erhalten; nach einigen Monaten trat aber eine krystallwasserhaltige Form auf und diese wurde dann die vorherrschende. Aus warmer konzentrierter Lösung kann man jedoch beim Abkühlen durch Impfen die krystallwasserfreie Form, sechsseitige Prismen, immer wieder erhalten. Dagegen entsteht beim Abdunsten bei Zimmertemperatur immer die krystallwasserhaltige Säure in schönen, oft zentimeterlangen Prismen. Schmelzpunkt der reinen wasserfreien oder entwässerten Säure 117,5—118°.

Die krystallwasserhaltige Racemsäure krystallisiert aus einer übersättigten Lösung bedeutend schneller als die wasserfreie und als die Mesosäure, sie wird auch viel leichter durch Umkrystallisieren in reinen Zustand übergeführt.

Analyse von $(HOCO.C_4H_8)_2S, 2H_2O$:

0,1649 g Säure verloren bei 40° 0,0217 g.
0,0820 g „ verbrauchten 5,85 ccm 0,1040-n-$Ba(OH)_2$.

	Äquiv.-Gew.	% H_2O
Gef.	134,8	13,16
Ber.	135,1	13,33.

Analyse von $(HOCOC_4H_8)_2S$:

0,1215 g Säure verbrauchten 0,1030 ccm 0,1007-n-$Ba(OH)_2$.
0,1471 g „ gaben 0,1474 g $BaSO_4$.
0,2032 g „ „ 0,3762 g CO_2 und 0,1378 g H_2O.

	Äquiv.-Gew.	% S	% C	% H
Gef.	117,1	13,76	50,49	7,59
Ber.	117,1	13,69	51,24	7,75.

Löslichkeit der krystallwasserhaltigen Säure in Wasser. Die bei 25° gesättigte Lösung ist 0,370 prozentig oder

0,0137-molar; die bei 17° gesättigte 0,330 prozentig oder 0,0121-molar.

Das elektrische Leitvermögen ist von Larsson gemessen und die Konstante der primären Dissoziation zu $K = 0{,}044$ gefunden worden (Tab. 2, S. 276).

Salze.

Saures Kaliumsalz. 0,75 g Säure wurden mit Kaliumhydroxyd neutralisiert und darin noch 0,75 g Säure aufgelöst. Bei einem Volumen von 30 ccm krystallisierte das Salz nicht, sondern erst bei weiterem Abdunsten. Aber schon das zuerst ausgeschiedene Salz zeigte ein zu geringes Äquivalentgewicht und durch mehrmaliges Krystallisieren wurde unschwer die reine Racemsäure gewonnen; ein saures Kaliumsalz existiert somit auch hier nicht.

Die neutralen Kalium- und Natriumsalze sind in Wasser sehr leicht löslich. Das Kaliumsalz sogar hygroskopisch.

Das neutrale Magnesiumsalz kann nur als ein weißes Pulver erhalten werden. Die Löslichkeit bei Zimmertemperatur beträgt 20—25 g in 100 ccm Wasser.

Das neutrale Bariumsalz wurde durch Neutralisation der Racemsäure mit Bariumhydroxyd erhalten; es krystallisiert beim Abdunsten in schönen Nadeln. Die bei Zimmertemperatur gesättigte Lösung ist ungefähr 2 prozentig.

Analyse des Salzes $Ba(OCOC_4H_8)_2S$, $2H_2O$:

0,1940 g Salz gaben 0,1113 g $BaSO_4$.

0,2223 g Salz wurde bei 110° um 0,0192 g leichter.

	% Ba	% H_2O
Gef.	33,77	8,64
Ber.	33,87	8,89.

Das neutrale Kupfersalz wurde mit Kupfersulfat aus einer Lösung des Kaliumsalzes als blaugrünes Pulver ausgefällt, dessen Farbe im Exsiccator über Schwefelsäure unter Wasserverlust in Grün überging.

Das neutrale Silbersalz ist schwer löslich und im diffusen Tageslicht ziemlich beständig.

Optisch aktive α-Thiodiisovaleriansäuren.

Um die Racem-α-thiodiisovaleriansäure zu zerlegen, wurden gleichzeitig Salze mit den Alkaloiden Strychnin, Brucin und

Cinchonin und mit l-α-Phenäthylamin[1]) hergestellt. Die sauren Salze des Strychnins und Brucins sowie das eine hergestellte Cinchoninsalz (aus 2 Mol Base auf 1 Mol Säure) fielen aus wäßriger Lösung ölförmig aus. Daß das neutrale Strychninsalz zerlegend wirkte, zeigte sich schon bei dem Isolieren der Mesosäure, indem ein Teil der linksdrehenden Säure zusammen mit dem Strychninsalz der Mesosäure ausfiel. — Ein Spaltungsversuch ließ jedoch erkennen, daß auch das Strychninsalz der rechtsdrehenden Form von großer Krystallisationsfähigkeit und von nicht viel größerer Löslichkeit als das der linksdrehenden Form ist. Wesentlich günstigere Verhältnisse treten bei den aktiven Phenäthylaminen und beim Brucin auf.

Zerlegung mittels der optisch aktiven Phenäthylamine.

0,113 g l-Phenäthylamin und 0,218 g wasserfreie Racemsäure wurden in 20 ccm warmen Wassers gelöst. Das saure Salz krystallisierte wasserfrei in schönen Nadeln vom Schmelzpunkt 180°, 0,15 g Salz und 4,5 ccm Mutterlauge. Diese letzte zeigte im 0,5 dm-Rohr $\alpha_D = +1°30'$. Da das Ion des l-α-Phenäthylamin keine nennenswerte Drehung besitzt[2]), entspricht diesem Betrag eine spezifische Drehung $[\alpha]_D$ von ungefähr $+130°$ für das einwertige Ion der Säure.

Somit lassen sich die aktiven Formen im reinen Zustande mittels der α-Phenäthylamine darstellen, da aber diese Base längere Zeit hindurch nicht erhältlich war und inzwischen die beiden aktiven Formen der Säure über die Brucinsalze bald hergestellt waren, sind die oben erwähnten Versuche nicht weiter verfolgt worden.

Zerlegung mittels Brucin.

Neutrales l-α-thiodiisovaleriansaures Brucin. 4,68 g (0,02 Mol) krystallwasserfreie Racem-α-thiodiisovaleriansäure und 18,62 g (0,04 Mol) Brucin wurden in 600 ccm Wasser von 70—80° gelöst. Nach dem Filtrieren trat sogleich Krystallisation ein, und schon nach ein paar Stunden konnte die

[1]) Siehe Note 1 S. 254.
[2]) Nach Lovén.

Krystallmasse, fast mikroskopisch kleine Prismen, abgesaugt werden. Dieses Salz sei mit (l), die Mutterlauge mit (d) bezeichnet. Bei Versuchen aus (d) durch längeres Stehenlassen und weiteres Abkühlen mehr von (l) zu erhalten, schied sich regelmäßig ein Salz von ganz anderem Aussehen ab: zentimeterlange, gebogene und haarförmige Krystalle. Wenn dieses Salz schon vor dem Absaugen des Salzes (l) auftrat, wurde entweder sehr schnell abgesaugt oder das Ganze wieder erwärmt und alles in Lösung gebracht. Das auskrystallisierte Salz (l) wurde bei 30—40°, wobei es sein Krystallwasser verliert, getrocknet und wog dann 10,9 g. Es wurde fünfmal umkrystallisiert, jedesmal aus dem 30-fachen Gewicht Wasser. Hierdurch verringerte sich die Menge auf 5,3 g und der Schmelzpunkt stieg von 170—171° bis auf 174—175°. Durch systematisches Eindunsten und Umkrystallisieren wurden aus den Mutterlaugen noch 2,8 g wasserfreies Salz vom Schmp. 174 bis 175° erhalten. Aus der Konzentration der reinsten Mutterlaugen konnte die Löslichkeit zu 0,28 g krystallwasserhaltiges Salz ($8H_2O$) in 100 ccm Lösung bei 10° bestimmt werden. Bei dieser Temperatur ist die Zerlegung durchgeführt. Bei 25° C beträgt die Löslichkeit desselben Salzes 1,08 g.

Analyse des zur Zerlegung benutzten Salzes $(C_{23}H_{26}N_2O_4)_2C_{10}H_{18}O_4S$, $8H_2O$ (= 1166,8).

0,7341 g Salz verloren bei 40° 0,0902 g.

0,4514 g bei 40° getrocknetes Salz gaben 0,1024 g $BaSO_4$.

	% H_2O	% S in wasserfreiem Salz
Gef.	12,29	3,12
Ber.	12,35	3,14.

Als eine Lösung dieses Brucinsalzes bei einer Temperatur von + 6° C eindunstete, entstanden große, ganz durchsichtige Krystalle. Nach Zusatz von ein paar Centigramm lufttrockenen Salzes (mit $8H_2O$) wandelten sich diese über Nacht in lange, klare, glänzende Prismen um. Die Krystallmasse wurde auf einem Filter gesammelt und zwischen Fließpapier vorsichtig abgepreßt. Die größten Krystalle wurden für die Analyse ausgesucht.

Analyse vom Salze $(Br)_2$ $C_{10}H_{18}O_4S$, $14H_2O$ (= 1274,9):

0,2778 g Salz verloren an der Luft bei 16—18° 0,0245 g, im Exsiccator weitere 0,0302 g.

Gewichtsverlust in Prozenten bei Abgeben von		
	$6\,H_2O$	$14\,H_2O$
Gef.	8,82	19,69
Ber.	8,48	19,78.

l-α-Thiodiisovaleriansäure. Die beiden Brucinsalzmengen — 5,3 und 2,8 g — wurden mit Wasser, Schwefelsäure und Äther versetzt und kräftig geschüttelt. Von dem Brei der Brucinsulfatfällung ließ sich die Ätherlösung der Thiodiisovaleriansäure leicht abheben. Nach nochmaligem Extrahieren wurden die Säuremengen in 100 bzw. 50 ccm Wasser gelöst, worauf beim Abkühlen und Abdunsten 1,04 bzw. 0,52 g krystallwasserfreie Säure vom Schmp. 81,0—81,5° erhalten wurden.

0,0702 g Säure in 15,00 ccm Wasser (0,02-molar) zeigte bei 20° im 2,0 dm-Rohr $\alpha_D = -1°\,11'$ und bei 25° $\alpha_D = -1°\,13'$; $[\alpha]_D^{22} = -126{,}5°$[1]), $[M]_D^{22} = -296°$.

Beim Eintrocknen der Mutterlaugen wurden noch 0,1 g l-Säure vom Schmp. 81° und $[\alpha]_D^{20} = -126°$ gewonnen. Die l-α-Thiodiisovaleriansäure wird also aus der Racemform zu mehr als 70% der Theorie erhalten.

Titration: 0,1032 g l-Säure verbrauchten 8,52 ccm 0,1030-n-$Ba(OH)_2$; Äquiv.-Gew. gef. 117,5, ber. 117,1.

Bei der Löslichkeitsbestimmung wurde noch eine neue Bodensubstanz erhalten, die sich als krystallwasserhaltige l-Säure erwies. Beim Umkrystallisieren schied sich diese Form in mehreren zentimeternlangen Stäbchen ab.

Analyse von $(HOCOC_4H_8)_2S$, $2\,H_2O$:

0,3352 g Säure verloren bei 40° 0,0452 g.

0,1544 g Säure verbrauchten 10,96 ccm 0,1040-n-$Ba(OH)_2$.

	% H_2O	Äquiv.-Gew.
Gef.	13,49	135,6
Ber.	13,33	135,1.

Löslichkeit. Die bei 25° gesättigte Lösung ist 1,04 prozentig oder 0,0385-molar.

Neutrales d-α-thiodiisovaleriansaures Brucin. Die Mutterlauge (d) S. 273 des l-thiodiisovaleriansauren Brucins enthält fast nur das Brucinsalz der d-Säure; wenngleich sie bezüglich dieses Salzes übersättigt ist, so krystallisiert das

[1]) Für krystallwasserfreie Säure.

Salz doch daraus nur sehr langsam. Im reinen Zustande wurde es folgendermaßen erhalten. Die Lösung (d) wurde auf 200—300 ccm eingeengt, wobei aus der erkalteten Flüssigkeit in einem Falle durch Impfen mit reinem l-Salz noch kleine Mengen dieses Salzes erhalten werden konnten. Die Lösung wurde dann durch weiteres Eindunsten bei ungefähr 25—30° zur Krystallisation gebracht und wandelte sich dabei allmählich in einen Kuchen von verfilzten Haaren um. So entstanden 8,5 g bei 40° getrocknetes Salz und 150 ccm Mutterlauge. Das Salz wurde viermal aus dem 15 fachen Gewicht Wasser umkrystallisiert. Schon bei dem zweiten Umkrystallisieren bildeten sich lange, schöne, stark lichtbrechende Prismen. Die Salzmenge reduzierte sich dabei zu 3,4 g. Aus der Konzentration der reinsten Mutterlauge wurde die Löslichkeit zu 1,5 g wasserfreies Salz in 100 ccm bei 25° bestimmt.

Analyse des bei 40° getrockneten Salzes $(Br)_2$ $C_{10}H_{18}O_4S$: Im Exsiccator verliert es nicht an Gewicht. 0,4839 g Salz gaben 0,1094 g $BaSO_4$; gef. 3,11, ber. 3,14% S.

d-α-Thiodiisovaleriansäure. 0,55 g aus dem reinen Brucinsalze erhaltene d-Säure hatte den Schmp. 80,5—81° und eine Säure aus der letzten Mutterlauge des Brucinsalzes 80—81°. Die d-Säure wurde sowohl in krystallwasserfreier Form wie auch mit $2H_2O$ erhalten.

I. 0,1758 g krystallwasserfreie Säure in Wasser zu 15,00 ccm gelöst, zeigte im 1 dm-Rohr bei 18° $\alpha_D = +1°31'$; $[\alpha]_D^{18} = +129°$; $[M]_D^{18} = +302°$ in 0,05-molarer übersättigter Lösung.

II. 0,0878 g in Wasser zu 15,00 ccm gelöst, zeigte bei 18° im 2,2 dm-Rohr $\alpha = +1°38'$; $[\alpha]_D^{18} = 127°$[1]; $[M]_D^{18} = 297°$ in 0,025-molarer Lösung.

III. Von der Lösung II wurden 14 ccm mit 0,6 ccm 4-n-Kaliumhydroxyd und 0,6 ccm von Lösung I versetzt, also eine 0,025-molare alkalische Salzlösung erhalten. Sie zeigte im 2,2 dm-Rohr $\alpha_D = +1°33'$; $[\alpha]_D^{18} = +120°$; $[M]_D^{18} = +282°$ für die vollständig dissoziierte Säure.

Eine bei 17° annähernd gesättigte Lösung der d-Säure mit der Drehung im 2,2 dm-Rohr $[\alpha]_D^{18} = 1°43'$ wurde 15 Stunden lang auf 100° erhitzt. Ohne daß das Volumen sich geändert hätte, betrug nach dem Abkühlen die Drehung

[1]) Für krystallwasserfreie Säure.

im 2,2 dm-Rohr $[\alpha]_D^{18} = 1^0 38'$ und nach erneutem Erhitzen während 15 Stunden $[\alpha]_D^{18} = 1^0 30'$. Bei der Siedetemperatur des Wasser tritt also eine langsame Racemisation der freien Säure ein. In schwach alkalischer Lösung verläuft die Racemisation langsamer, das Drehungsvermögen sank von $4^0 57'$ auf $4^0 42'$ in 20 Stunden bei 100^0 C.

Überraschend ist, daß die Racem- und die aktiven Formen der α-Thiodiisovaleriansäure sowohl ohne wie mit leicht abgebbarem Krystallwasser auftreten, während weder die Mesoform noch die Homologen mit Wasser krystallisieren.[1])

Noch bemerkenswerter ist die geringe Ausbeute an Racemsäure bei der Synthese. Bedenkt man, daß nach dem Versuche S. 268 bei der Destillation und dem Verseifen ungefähr 10% der Estermenge verloren gehen und 5% der Mesoform in die Racemform übergehen, und daß der wohl nicht ganz reine Ester aus einem Gemenge besteht, das außer den behandelten Meso- und Racemformen auch noch andere Thioisovaleriansäureester enthält, so muß angenommen werden, daß ursprünglich ungefähr 10 mal so viel Meso- als Racemsäure gebildet wird. Und doch liegt bei 200^0 das Gleichgewicht so, daß beide Formen in gleicher Menge vorhanden sind (S. 270).

Die Dissoziationskonstanten.

Über die Bedeutung von V, μ_v und K vgl. S. 258.

Tabelle 1.

Mesosäure.

V	μ_v	K
80	54,0	0,0319
160	74,5	0,0325
320	101,2	0,0330
	$K = 0{,}032$	

Tabelle 2.

Racemsäure.

V	μ_v	K
80	62,2	0,0435
160	85,0	0,0439
320	114,3	0,0443
640	152,8	0,0468
	$K = 0{,}044$	

c) Zusammenfassung.

Die bis jetzt bekannten Säuren der α-Thiodifettsäurereihe sind erwartungsgemäß in ihren Eigenschaften nur wenig von-

[1]) Die Thiodiisobuttersäure krystallisiert doch mit einem H_2O. Dies. Journ. [2] 33, 107 (1886).

einander verschieden. Eine allgemeine Zusammenstellung ihrer Eigenschaften kann daher unterbleiben. Schon auf S. 249 sind die Herstellungsmöglichkeiten der verschiedenen Säuren behandelt worden. Regelmäßigkeiten in der graduellen Änderung der physikalischen Konstanten lassen sich nur bei dem molekularen Drehungsvermögen der aktiven Formen der Säuren mit unsymmetrischen Kohlenstoffatomen nachweisen. Dagegen ändern sich die Schmelzpunkte und die Löslichkeiten ganz unregelmäßig.

In der nachstehenden Tabelle sind die primären Dissoziationskonstanten der verschiedenen Säuren, mit 100 multipliziert, unter *K*, das molekulare Drehungsvermögen der aktiven Säuren in reiner wäßriger 0,03-molarer (und stärkerer) Lösung (M_1) und das molekulare Drehungsvermögen des zweiwertigen Ion (M_2) in abgerundeten Zahlen aufgeführt.

	K	M_1	M_2
Thiodiglykolsäure	0,049 [1]		
Meso-Thiodilactylsäure . . .	0,044	340°	140° [2]
Racem- „ . . .	0,049		
Meso-Thiodibuttersäure . .	0,044	310°	195°
Racem- „ . .	0,052		
Meso-Thiodiisovaleriansäure .	0,032	300°	280°
Racem- „ .	0,044		

Von den Säuren, die in Meso- und Racemform vorkommen, ist also immer die Racemsäure die stärkere. Das Dissoziationsvermögen ist nicht bei dem ersten Homologen am größten, sondern erreicht sein Maximum bei der Racem-Thiodibuttersäure. Die Werte der Konstanten für Meso- und Racemform sind ziemlich verschieden. Es ist möglich, daß dies in Zusammenhang mit den Andeutungen von Cis-trans-Isomerie steht, die vor allem bei dem letzten Homologen durch sterische Verhältnisse hervorgerufen sein dürfte.

---

[1]) Lovén, Ph. Ch. **13**, 551 (1894); von Ostwald 0,048 gemessen, Ph. Ch. **3**, 187 (1889).

[2]) Der Drehungsbetrag $[M]_D^{20} = -141°$ ist in einmolarer wäßriger Lösung an der von Lovén [dies. Journ. [2] **78**, 70 (1908)] hergestellten l-Säure vom Verfasser bestimmt worden.

Wie das molekulare optische Drehungsvermögen bei den freien Säuren abnimmt und für ihre Salze zunimmt, wird direkt ersichtlich.

Es verdient hier noch folgendes angeführt zu werden. Bei dem Arbeiten mit Säuren (oder Basen), die in verschiedenen inaktiven Formen vorkommen, zeigen sich oft die Salze derselben voneinander weniger verschieden in ihren Eigenschaften als die Säuren selbst. Es ist darum oft schwierig eine Methode auszufinden, die die Trennung der Formen voneinander ermöglichen. In der vorstehenden Abhandlung kommt eine Säure vor, die α-Thiodiisovaleriansäure, die durch ihre Metallsalze in ihren verschiedenen Formen nicht getrennt werden konnte. Durch Alkaloidsalze ist dies aber gelungen. Wenn man bedenkt, daß durch die Salzbildung mit einer optisch aktiven Base die Konfigurationen der Formen noch mehr verschieden werden, erscheint es plausibel, daß dieser Weg auch sonst Anwendung finden kann; so kann er bei der α-Äthyl-α-α_1-thiodilactylsäure sogar zur Abscheidung der einen Racemform benutzt werden, ohne daß diese dabei zerlegt wurde.[1])

III. Racem-α-sulfoxydiisovaleriansäure.[2])

Bei früherer Gelegenheit[3]) habe ich die Vermutung ausgesprochen, daß bei der Oxydation von α-Thiodilactylsäure mit Kaliumpermanganat zuerst die Sulfoxydipropionsäure und dann aus dieser die α-Sulfondipropionsäure entstände. Die Verschiedenheit der beiden Oxydationsgeschwindigkeiten könnte vielleicht die Möglichkeit gewähren, ob auf diese Weise die Sulfoxydipropionsäure darzustellen wäre.

Bei der Oxydation der höheren Homologen der α-Thiodilactylsäure, der Racem-α-thiodiisovaleriansäure, konnte auch wirklich als Nebenprodukt α-Sulfoxydiisovaleriansäure in beträchtlicher Menge erhalten werden[4]):

[1]) Von meinen Arbeiten über diese Säure werde ich baldigst berichten.

[2]) In Svensk kemisk tidskrift 32, 107 (1920) ist die Säure kurz erwähnt worden.

[3]) Ber. 54, 227 (1921).

[4]) Vgl. S. 303.

$$\begin{array}{ccccc} HOCOCHCH(CH_3)_2 & & HOCOCHCH(CH_3)_2 & & HOCOCHCH(CH_3)_2 \\ | & & | & & | \\ S & \rightarrow & SO & \rightarrow & SO_2 \\ | & & | & & | \\ HOCOCHCH(CH_3)_2 & & HOCOCHCH(CH_3)_2 & & HOCOCHCH(CH_3)_2 \end{array}.$$

Um diese Säure zum Hauptprodukt zu machen, wurden folgende zwei Versuche angestellt:

I. 0,585 g (0,005 g Äquiv.) Racem-α-thiodiisovaleriansäure wurden mit Natriumhydroxyd neutralisiert und unter Einleiten von Kohlendioxyd tropfenweise mit 7,2 g (10% Überschuß) 4 prozent. Kaliumpermanganatlösung versetzt. Nach $1^1/_2$ Stunden wurde vom Mangansuperoxyd abgesaugt. Die Lösung wurde mit schwefliger Säure entfärbt, angesäuert und mit Äther extrahiert. Die hinterbleibende Säure wurde in 2,5 ccm Alkohol gelöst und 5 ccm Wasser zugesetzt. Bei teilweisem Verdunsten der Lösung krystallisierten 0,370 g Säure vom Schmp. 151 bis 152° aus. Aus der Mutterlauge wurden bei weiterem Verdunsten Substanzen mit zwei verschiedenen Krystallformen ausgeschieden.

II. 0,585 g Säure wurden mit Natriumhydroxyd neutralisiert, zuerst mit einer Lösung von 1 g krystallisiertem Magnesiumsulfat und dann mit 7,3 g (10% Überschuß) einer 4 prozent. Kaliumpermanganatlösung bei Zimmertemperatur versetzt. Nach $1^1/_2$ Stunden wurde vom Mangansuperoxyd und Magnesiumhydroxyd abgesaugt[1]) und die Lösung wie oben aufgearbeitet.

Es wurde 0,40 g Säure vom Schmp. 152—152,5° oder 64% der Theorie erhalten.

Bei einem dritten Versuch, wo mit 2,34 g wasserfreier Racem-Thiodiisovaleriansäure nach II. gearbeitet wurde, erhielt man mit 13% Überschuß an Kaliumpermanganat (1,20 g) nur 1,53 g Sulfoxydiisovaleriansäure, d. h. 61% der Theorie.

Analyse: 0,1137 g Säure verbrauchten 8,75 ccm 0,1036 n-Bariumhydroxydlösung.

0,1695 g Säure gaben 0,1578 g $BaSO_4$.

0,2095 g „ „ 0,3693 g CO_2; 0,1346 g H_2O.

Für $[HOCOCHCH(CH_3)_2]_2SO$:

	Äquiv.-Gew.	% S	% C	% H
Gef.	125,6	12,83	48,00	7,16
Ber.	125,1	12,82	48,08	7,25

[1]) Die braune Masse wurde für sich in schwefliger Säure gelöst, mit Schwefelsäure versetzt und mit Äther geschüttelt. Bei dem Abdestillieren des Äthers hinterblieb kein Rückstand.

Da bei der Darstellung dieser Säure von Racem-α-thiodiisovaleriansäure ausgegangen war und die Meso-α-thiodiisovaleriansäure bei der Oxydation nicht dieselbe Sulfoxydiisovaleriansäure gibt, muß sie die Racemform besitzen.

Die Sulfoxydiisovaleriansäure krystallisiert in kleinen vierseitigen, quergestrichelten Prismen. Sie ist in Wasser schwer löslich. Ihr Bariumsalz konnte aus Wasser nicht krystallinisch erhalten werden.

Da die α-Sulfoxydiisovaleriansäuren für die vorliegende Untersuchung nicht den Hauptzweck bildeten, habe ich auch nur nebenher einen Versuch zur Darstellung der Mesosäure aus Meso-α-thiodiisovaleriansäure gemacht.[1])

Es wurden 0,585 g Meso-α-thiodiisovaleriansäure ebenso wie die Racemsäure bei dem Versuch II behandelt, die Temperatur aber bei ungefähr 0° C gehalten. Das extrahierte Oxydationsprodukt wurde in 8 ccm Wasser gelöst. Hieraus krystallisierten gleichzeitig zwei verschiedene Körper. Die Lösung wurde darum mit Bariumhydroxyd neutralisiert. Bei einem Volumen von 2—3 ccm schied sich eine gummiartige, klebrige Masse aus, die an das Bariumsalz der Racem-Sulfoxydiisovaleriansäure erinnerte. Etwas früher erschienen jedoch in der Lösung kleine Krystalle (Ba-Salz der Thiodiisovaleriansäure?). Möglicherweise war jene gummiartige Substanz das Bariumsalz der gewünschten Säure.

Aus dem, was ich am Anfang dieses Kapitels (S. 278) gesagt habe, folgt, daß bei der Oxydation der Racem-α-thiodiisovaleriansäure das zweite Sauerstoffatom wenigstens nicht schneller als das erste aufgenommen wird. Die Oxydation verläuft hier überhaupt unvergleichlich langsamer als bei den niedrigeren Homologen.

Beim Zusatz von Kaliumpermanganat zur neutralen Lösung der α-Thiodicarbonsäuren wird das Oxydationsmittel bei Zimmertemperatur vor allem von den Säuren I und II (s. unten), aber auch von III, mit Ausnahme der letzten Prozente der berechneten Menge, momentan verbraucht, während bei IV die Oxydation längere Zeit in Anspruch nimmt. Die Racemform der α-Thiodiisovaleriansäure (IV) scheint übrigens von Perman-

[1]) Wie früher gesagt, hoffe ich bald eins der oben erwähnten Nebenprodukte der α-Thiodiisovaleriansäuresynthese näher untersuchen zu können (S. 264). Die dann als Hauptprodukt anfallende Meso-α-thiodiisovaleriansäure soll mir als Material zur Herstellung von Meso-α-sulfoxydiisovaleriansäure dienen.

ganat noch träger als die Mesoform zur entsprechenden Sulfondiisovaleriansäure oxydiert zu werden.

I.	II.	III.	IV.
$HOCOCH_2$	$HOCOCHCH_3$	$HOCOCHCH_2CH_3$	$HOCOCHCH(CH_3)_2$
S	S	S	S
$HOCOCH_2$	$HOCOCHCH_3$	$HOCOCHCH_2CH_3$	$HOCOCHCH(CH_3)_2$

Diese bei den höheren Homologen immer stärker bemerkbare Trägheit der Reaktion ist als eine Folge einer von I bis IV wachsenden sterischen Hinderung anzusehen; eine solche tritt bekanntlich vor allem bei Atomgruppen in Stellung 1:5 und 1:6 auf. Wenn wir von den Sauerstoffatomen der Carbonylgruppen, die alle in Stellung 1:5 zu den bei dem Schwefelatom eintretenden Sauerstoffatomen stehen, absehen, so befinden sich erst bei III und IV Kohlenstoffatome, die zu den Sauerstoffatomen der Sulfonylgruppe in Stellung 1:5 stehen; bei III gibt es zwei solche Kohlenstoffatome und bei IV sogar vier.

Ein ganz ähnliches Verhältnis findet man bei der Oxydation der Dialkylsulfide mit rauchender Salpetersäure. Zuerst hat v. Oefele[1]) Diäthylsulfon durch Erhitzen von Diäthylsulfid mit roter rauchender Salpetersäure erhalten. Mit demselben Mittel versuchte dann Sayzew andere Dialkylsulfone darzustellen und es gelang ihm so das Dimethylsulfon[2]) darzustellen. Bei der Oxydation von Diisoamylsulfid, Diisobutylsulfid und Äthylisoamylsulfid wurden aber nicht die Sulfone, sondern nur die Sulfoxyde erhalten.[3]) Aus den Arbeiten von Sayzew geht jedoch nur bezüglich des Diisoamylsulfons mit Sicherheit hervor, daß er sich wirklich bemüht hat, die Sulfoxyde in Sulfone umzuwandeln. Um in das Diisoamylsulfoxyd noch ein Sauerstoffatom einzuführen, erhitzte er es mit rauchender Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohr, aber nur mit dem Erfolg, daß das Rohr zertrümmert wurde. Später wurde von Grabowsky[4]) das normale Dibutylsulfid durch heiße, rauchende Salpetersäure in Dibutylsulfon übergeführt.

---

[1]) Ann. d. Chem. u. Ph. **127**, 370 (1863); **132**, 86 (1864).
[2]) Ebenda **144**, 152 (1867).
[3]) Ebenda **139**, 354 (1866).
[4]) Ebenda **175**, 349 (1875).

Somit konnten durch Oxydation mit Salpetersäure zwar die Sulfone I, II, III gewonnen werden, aber die Sulfoxyde I, II, III leisteten dem gleichen Mittel starken Widerstand. Das heißt: Sulfide, die Methylgruppen in der Stellung 1:4 oder 1:5 zu dem Schwefelatom haben, werden nur schwierig oder gar nicht durch Salpetersäure in Sulfone umgewandelt.

	I.	II.	III.
Sulfone	CH_3 SO_2 CH_3	CH_2CH_3 SO_2 CH_2CH_3	$CH_2CH_2CH_2CH_3$ SO_2 $CH_2CH_2CH_2CH_3$
	I.	II.	III.
Sulfoxyde	$CH_2CH(CH_3)_2$ SO $CH_2CH(CH_3)_2$	$CH_2CH_2CH(CH_3)_2$ SO $CH_2CH_2CH(CH_3)_2$	$CH_2CH_2CH(CH_3)_2$ SO CH_2CH_3

Sowohl bei den α-Thiodicarbonsäuren wie bei den Dialkylsulfiden erschwert oder verhindert eine größere Anzahl von Methylgruppen in Stellung 1:4 oder 1:5 zu dem Schwefelatom die Aufnahme des zweiten Sauerstoffatoms. Es kann wohl nicht bezweifelt werden, daß dieser Einfluß der Methylgruppen sterischer Art ist.

IV. Zweiter Teil.

a) α-Sulfondibuttersäure.

Diese Säure ist, wie früher erwähnt, von Lovén nach zwei verschiedenen Methoden hergestellt worden. Ursprünglich[1]) wurde 1 Mol Sulfondiessigester mit 2 Mol Natriumalkoholat in alkoholischer Lösung zusammengebracht. Die gebildete Natriumverbindung wurde dann mit 2 Mol Äthyljodid in zugeschmolzener Röhre während 3—4 Stunden auf 120—130° erhitzt und dadurch in Sulfondibuttersäureester übergeführt. Durch Verseifung mit Bariumhydroxyd und nachfolgende Fällung mit Schwefelsäure wurde die freie Säure erhalten. Bei der zweiten Darstellungsweise[2]), die ich auch in der vorliegenden Arbeit anwandte, wurde die α-Thiodibuttersäure mit Kaliumperman-

[1]) Ber. 17, 2823 (1884).
[2]) Dies. Journ. [2] 33, 104 (1886).

ganat zu α-Sulfondibuttersäure oxydiert. Die nach beiden Methoden erhaltenen Säuren erwiesen sich identisch und hatten den Schmp. 152°.

Gemäß der van't Hoff-Le Belschen Theorie sollten von dieser Säure, die zwei gleichwertige unsymmetrische α-Kohlenstoffatome besitzt, zwei optisch inaktive Formen existieren, von denen die eine, die Racemform, in zwei optisch aktiven Formen zerlegbar sein sollte. Lovén hat nur eine inaktive Form beobachtet. Nachdem nunmehr aber die verschiedenen Formen der α-Thiodibuttersäure zugänglich geworden waren, wurde es bald auch wahrscheinlich, daß bei der Oxydation der einen aktiven Form dieser Säure, wenigstens vorübergehend, aktive α-Sulfondibuttersäure entstand. Das gleiche ließ sich durch Zerlegung der krystallisierten Säure mittels des Brucinsalzes nachweisen, und es gelang mir, alle theoretisch möglichen Formen entweder als Salze oder als freie Säuren zu erhalten, sowie die Geschwindigkeit der Umwandlung der aktiven Formen zu bestimmen. Die altbekannte Säure vom Schmelzpunkt 152° besitzt hauptsächtlich die Racemform.

Oxydation der inaktiven α-Thiodibuttersäure.

Versuch I. 10,3 g (0,1 g-Äquiv.) Meso-α-thiodibuttersäure wurden mit Kaliumhydroxyd neutralisiert. Zu der Lösung, die ungefähr 50 ccm betrug, wurde unter reichlichem Einleiten von Kohlendioxyd eine Lösung von 10,8 g [$^2/_3$ Mol mit 3% Überschuß[1])] Kaliumpermanganat in 275 ccm Wasser tropfenweise zugesetzt. Das anfänglich starke Schäumen der Flüssigkeit ließ bald nach; mit Ausnahme der letzten Anteile wurde das Permanganat, sowie es zufloß, auch verbraucht.[2]) 5 Minuten, nachdem alles Permanganat zugesetzt war, wurde das Mangansuperoxyd filtriert und sorgfältig gewaschen. Die Lösung, die jetzt 450 ccm betrug und schwach gefärbt war, wurde auf dem Wasserbade auf 60 ccm eingeengt. Mit großem Überschuß von Schwefelsäure wurde die Säure freigemacht (die Sulfondibuttersäure ist in verdünnter Schwefelsäure bedeutend weniger

[1]) Zu wenig Permanganat. Vgl. auch Versuch II, S. 284.

[2]) Auffallend ist, daß mit 1 prozent. Permanganat und ohne Kohlendioxyd die Reaktion nach Lovéns Beobachtungen erst auf dem Wasserbade eintritt; a. a. O. S. 282.

löslich als in Wasser) und mit Äther ausgezogen. Aus Wasser krystallisierte 4,6 g Säure vom Schmp. 152° und 3,0 g vom Schmp. 146—148°. Aus der sirupösen Mutterlauge konnten nunmehr nur winzige Mengen reiner Säure gewonnen werden. Ausbeute 7,6 g Säure: 64% der berechneten Menge.

Dieser Versuch wurde zu einer Zeit ausgeführt, da das saure Kaliumsalz der Säure noch nicht bekannt war. Durch Überführen der Mutterlauge der Säure in dieses Salz kann man wahrscheinlich noch eine gewisse Quantität Säure gewinnen. Praktisch lohnend scheint diese Operation jedoch nur beim Arbeiten mit größeren Mengen zu sein.

Versuch II. Nachdem schließlich gefunden war, daß die früher angegebene[1]) Menge von Permanganat für die Oxydation nicht ausreichte, wurden mehrere Versuche angestellt, um die beste Methode aufzufinden. Um die Ausbeute bei jedem des in kleinem Maßstabe ausgeführten Versuchs zu bestimmen, wurde die gebildete Sulfondibuttersäure als Brucinsalz isoliert (S. 288). Es ergab sich, daß die Racem- und Meso-Thiobuttersäure dieselbe Menge Sulfondibuttersäure liefern, ferner daß die Ausbeute unabhängig davon ist, ob Magnesiumsulfat (was am bequemsten ist) oder Kohlendioxyd zur Neutralisation des bei der Oxydation gebildeten Alkalis angewandt wurde, daß die Sulfondibuttersäure von dem Permanganat nicht merkbar angegriffen wird, daß dies Oxydationsmittel in mindestens 10 prozent. Überschuß angewandt werden muß, daß die Reaktion mit diesem Überschuß bei Zimmertemperatur 1—2 Stunden braucht, und schließlich, daß die Ausbeute an isolierter reiner Säure etwa 70% der berechneten beträgt.

Da die reine α-Sulfondibuttersäure in neutraler Lösung gegen Kaliumpermanganat sehr beständig ist, andererseits aber bei der Oxydation ein Überschuß von beinahe 10% Permanganat verbraucht wird, so müssen Nebenreaktionen in beträchtlichem Umfang vor sich gehen.

Resultate bei der Oxydation der l-α-Thiodibuttersäure.

Versuch IIIa. 1,03 g l-α-Thiodibuttersäure wurden mit Natronlauge neutralisiert, mit 0,8 g krystallisiertem Magnesiumsulfat und dann unter Kühlung im Laufe von 3 Minuten mit

[1]) A. a. O. Fußnote 1 S. 282.

einer Lösung von 1,06 g[1]) Kaliumpermanganat in 25 ccm Wasser versetzt. Nach 15 Minuten wurde die nur schwach gefärbte Lösung mit noch 1 ccm 4 prozent. Permanganatlösung versetzt und nach weiteren 15 Minuten mit schwefliger Säure entfärbt. Im 2 dm-Rohr zeigte dann die Lösung, deren gesamtes Volumen 52 ccm betrug, $\alpha_D = +18'$. Die Säure wurde nunmehr so schnell wie möglich in Äther übergeführt und dieser — zuletzt unter vermindertem Druck — verdampft. Hierbei krystallisierte die Säure aus. Erst erschienen die früher bekannten Doppelpyramiden der Säure vom Schmp. 152°, in der nächsten Minute wurde die ganze Innenwand des Kolbens von einem Netzwerk sehr kleiner Prismen überzogen. Die ganze Krystallmasse wurde in 8 ccm Wasser gelöst. Die Lösung zeigte (eine Stunde nach beendigter Oxydation) im 1 dm-Rohr bei 23° $\alpha_D = -3°35'$. Allmählich wurde aber die Drehung geringer; den Zusammenhang zwischen Zeit und Drehung zeigt die Tabelle 1. Über die Bedeutung der angewandten Bezeichnungen vgl. S. 291.

Nachdem die Bestimmungen des Drehungsvermögens durchgeführt waren, verbrauchte 1,00 ccm der Lösung zur Neutralisation 8,00 ccm 0,104-n-$Ba(OH)_2$: einer Konzentration von 0,43 Mol Säure im Liter oder 9,8 g in 100 ccm Lösung entsprechend.

Versuch IIIb. Es wurden 1,03 g l-α-Thiodibuttersäure genau so wie bei Versuch IIIa oxydiert, die Säure isoliert und in Wasser gelöst. Die Lösung wurde aber mit 2,0 ccm 4-n-Kaliumhydroxydlösung schwach alkalisch gemacht und auf 8 ccm verdünnt. Hierauf wurde die Racemisationsgeschwindigkeit im 1 dm-Rohr bestimmt. Aus der Tabelle 2 geht hervor, daß die Racemisation bedeutend schneller verläuft als im vorigen Falle. Auch die Nebenprodukte der Oxydation scheinen von dem Alkali, aber langsamer, angegriffen zu werden.[2]) (Unter der wahrscheinlichen Annahme, daß die Drehung bei $Z = 0$, $\alpha = 1°1'$ aus der Drehung der α-Sulfondibuttersäure $\alpha_1 = 1°10'$ und der Drehung der Verunreinigungen $\alpha_2 = -0°9'$ zusammen-

[1]) Bei diesem Versuche wie bei I war die Oxydation wegen Mangels an Permanganat nicht vollständig.

[2]) Die Enddrehung in der Tab. 1 wird wahrscheinlich von Sulfoxybuttersäure verursacht. In Tabelle 2 wird diese in alkalischer Lösung zersetzt oder inaktiviert. Vgl. auch über den Oxydationsvorgang der Thiodiisovaleriansäure S. 303.

gesetzt ist, ergibt sich die Konstante der Racemisation $k = 0{,}70$ und die Halbierungszeit eine Stunde.)

Tabelle 1.

Z	$-\alpha_0$	$-\alpha$	k
0	3° 35′	3,35°	
2	2° 47′	2,55°	0,136
4	2° 11′	1,95°	0,135
8,5	1° 15′	1,02°	0,140
19,5	0° 29′	0,25°	0,133
33	0° 14′	0,00°	
50	0° 14′	0,00°	

0,43-molare Lösung; $k = 0{,}136$

Tabelle 2.

Z	α_0
0	+1° 1′
1	+0° 25′
2	+0° 10′
3	0° 0′
4,5	−0° 7′
7,5	−0° 6′
20	0° 0′

($k = 0{,}70$)

Racem-α-sulfondibuttersäure.

Die durch Oxydation von α-Thiodibuttersäure erhaltene und aus Wasser krystallisierte α-Sulfondibuttersäure wird in großen vierseitigen Doppelpyramiden erhalten, die nach Lovén[1]) anscheinend Oktaeder sind. Diese leicht erkennbare Form ist die Racemform der Säure[2]), sie ist in Wasser, Alkohol und Äther sehr leicht löslich. Für das Umkrystallisieren wurde sie in ihrem halben Gewicht Wasser gelöst.

Eine orientierende Messung der elektrischen Leitfähigkeit wurde von Larsson ausgeführt und gefunden, daß die Stärke dieser Säure ungefähr gleich der der α-Sulfondipropionsäure und der α-Sulfondiisovaleriansäuren ($K = 1{,}2$) ist.

Bei den Bemühungen zur Darstellung von Salzen wurde nur das Bariumsalz in fester Form gewonnen; die Lösungen, aus denen das neutrale Kaliumsalz oder das Calciumsalz hätte auskrystallisieren müssen, blieben auch nach einem Monat unverändert. Ein saures Kaliumsalz wurde, freilich unter sehr langsamer Krystallisation, erhalten, das sich aber als Salz der Mesoform erwies.

Neutrales Bariumsalz der Racemsäure. 2,38 g Säure wurden mit n-Barytlösung bis zur Rotfärbung von Phenolphtalein alkalisch gemacht. Nach einigen Tagen konnte man 3,6 g Salz absaugen und folgendermaßen umkrystallisieren:

[1]) A. a. O. S. 282.

[2]) Wenn auch mit ungefähr 15% Mesosäure verunreinigt, s. S. 295.

In 15 ccm Wasser von Zimmertemperatur wurden Spuren von α-Sulfondibuttersäure gelöst, so daß die Reaktion bei dem nachherigen Auflösen von dem Salze sauer war. Schon nach dem Abdunsten von 1—2 ccm begann die Lösung, die geimpft worden war, zu krystallisieren und nach 4 Tagen konnten 1,2 g Salz von 8 ccm Mutterlauge abgetrennt werden. Ohne nennenswert weiter zu krystallisieren, wurde beim weiteren Abdunsten die Lösung sirupös; sie wurde mit Natriumhydroxyd bis zur Rotfärbung von Phenolphtalein versetzt und am nächsten Tage ohne weiteres Einengen neben weiteren 1,2 g Salz 3 g Mutterlauge erhalten.

Analyse: 0,2056 g verloren im Exsiccator 0,0211 g.
0,3727 g gaben 0,2097 g $BaSO_4$.

Für $Ba(OCOC_3H_6)_2SO_2$, $2H_2O$ ($2^1/_2$ H_2O).	% H_2O	% Ba
Gef.	10,26	33,11
Ber.	8,80 (10,85)	33,55 (32,82).

1,20 g dieses Salzes wurden in Wasser zu einer schwach sauren Flüssigkeit gelöst und mit einem Überschuß von Brucinhydrochlorid (vgl. S. 288) versetzt; nach 15 Minuten konnten 1,65 g Salz auf einem Filter gesammelt werden. Für das Salz der reinen Racemsäure wäre die theoretische Ausbeute 1,60 g gewesen; so daß man den Schluß ziehen kann, daß dieses Bariumsalz der reinen Racemform zugehört.

Aktive α-Sulfondibuttersäuren.

Herstellung.

Die aktiven α-Sulfondibuttersäuren sollten gemäß den oben beschriebenen Versuchen aus den entsprechenden aktiven α-Thiodibuttersäuren durch Oxydation erhalten werden können. Da aber die Oxydation eine gewisse Zeit in Anspruch nimmt, geht jedenfalls immer ein Teil der aktiven Säure in die Meso- und die Racemform über. Auch werden bei der Oxydation 15—20 % Nebenprodukte gebildet. Als Verunreinigungen verhindern diese jede Schlußfolgerung auf die wahre Aktivität der Sulfondibuttersäure; ist doch die Möglichkeit nicht auszuschließen, daß die ganze Aktivität diesen Nebenprodukten zukommt. Ein zweiter Weg, der, theoretisch gesehen, reinere Endprodukte und dafür sicherere Schlüsse

verspricht, ist die Zerlegung der Racemform mittels einer optisch aktiven Base. Versuche in dieser Richtung sind mit Strychnin, Brucin und l-α-Phenäthylamin[1]) gemacht worden. Indessen konnte weder das saure noch das neutrale Salz mit l-α-Phenäthylamin zur Krystallisation gebracht werden.

Das neutrale Strychninsalz wurde durch Auflösen von 0,36 g Säure und 1,0 g Srychnin in ungefähr 20 ccm warmen Wassers dargestellt. Beim Erkalten der Lösung wurde 1,0 g lufttrockenes Salz abgeschieden. Die Säure hieraus zeigte in 2,2 prozent. Wasserlösung im 0,5 dm-Rohr keine nachweisbare Drehung. Wahrscheinlich ist also auf diesem Wege keine Zerlegung möglich.

Neutrales d-α-sulfondibuttersaures Brucin $(C_{23}H_{26}N_2O_4)_2C_8H_{14}O_6S, 4H_2O$. Das Salz wurde anfänglich folgendermaßen hergestellt: 2,38 g (0,01 Mol) Sulfondibuttersäure und 9,32 g (0,02 Mol) Brucin wurden in 850 ccm heißen Wassers beinahe vollständig gelöst. Nach schnellem Filtrieren begann bei 35° die Krystallabscheidung und nach 3 Tagen konnten 3,3 g Salz von 610 ccm Mutterlauge abgetrennt werden. Nach weiteren 5 Tagen wurden noch 1,9 g Salz neben 65 ccm Mutterlauge gewonnen. Die Säure aus 0,25 g Salz zeigte im 0,5 dm-Rohr in 1,6 prozent. wäßriger Lösung $\alpha = +4'$.

Eine bequemere Methode, um die Säure durch das Brucinsalz zu zerlegen, ist die folgende.[2]) Zu einer mit Natronlauge neutralisierten Lösung von 1,19 g α-Sulfondibuttersäure (Volumen der Lösung 15 ccm) wird eine Lösung von 4,66 g Brucin und der äquivalenten Menge Chlorwasserstoff in 25 ccm Wasser gesetzt, wonach (wenn nötig nach Impfen) beim Umrühren während 10—12 Minuten sich 2,35—2,40 g Salz abschieden.

Um das Salz umzukrystallisieren, wurden 4,8 g beinahe vollständig in 160 ccm Wasser von 90—100° durch kräftiges Schütteln im Laufe einer Minute gelöst. Schnellstens wurde vom ungelösten Salz abgesaugt und die Lösung abgekühlt. Das Salz krystallisierte in kleinen, nahezu quadratischen Tafeln. Nach 5 Stunden wurden 1,8 g Salz abgesaugt. Aus der Mutterlauge krystallisierten nach dem Einengen auf 25 ccm während 12 Stunden noch 0,95 g Salz. Diese Mutterlauge enthält also

[1]) Siehe Note 1 S. 254.

[2]) R. Ahlberg, Ber. 55, 1281 (1922).

noch ungefähr 2 g Salz. Da das Brucinsalz der d-Säure recht schwerlöslich ist, kann es sich um dieses Salz nicht handeln. Es muß in der Wasserlösung eine beträchtliche Menge der d-Säure in Mesosäure und in l-Säure übergegangen sein. Dies wurde auch dadurch bestätigt, daß während mehreren Tagen ohne Einengen der Lösung ständig, wenn auch nur wenig Salz auskrystallisierte.

Analyse: 0,6494 g verloren im Exsiccator über Schwefelsäure 0,0422 g.

0,5280 g Salz gaben 0,1106 g $BaSO_4$.

Für Salz mit $4H_2O$	% H_2O	% S
Gef.	6,50	2,88
Ber.	6,56	2,92.

Man kann nicht erwarten, das Brucinsalz der d-Säure auf diese Weise ganz rein zu erhalten. Mehrfaches Umkrystallisieren führt natürlich auch nicht zum Ziel.

Aus 1,8 g einmal umkrystallisiertem Brucinsalz wurde die Säure mit Schwefelsäure freigemacht, mit Äther extrahiert und dann schnellstens bei Zimmertemperatur in Wasser gelöst. Im 2 dm-Rohr zeigte die Lösung $\alpha_D = +1{,}39^0$ bei 19° C, und da 1,985 ccm der Lösung 5,35 ccm 0,0979-n-$Ba(OH)_2$ zu Neutralisation verbrauchten, die Lösung also 0,132-molar oder 3,14 prozentig war, so berechnen sich $[\alpha]_D^{19} = +22{,}1^0$ und $[M]_D^{19} = +52{,}6^0$.

Durch Oxydation von 1,03 g l-α-Thiodibuttersäure (S. 284) wurde ein Produkt erhalten, das nach einer Stunde bei 23° in 8 ccm Lösung im 1 dm-Rohr $\alpha_D = -3^0\,35'$ zeigte; 14′ davon gehörten nicht der α-Sulfondibuttersäure an. Wenn man damit rechnet, daß die Oxydation mit ungefähr 80% der theoretischen Ausbeute verlaufen ist, betrüge die Menge der entstandenen Sulfondibuttersäure 0,95 g. Hieraus berechnet sich $[\alpha]_D$ zu $+28{,}2^0$ und $[M]_D^{23} = +67^0$. Von diesem Wert wissen wir freilich, daß er zu niedrig ist; eine Schätzung der Fehler ist aber unmöglich, denn wir haben keinen Anhalt bezüglich der Inaktivierung bei der Oxydation.

Aus der Drehung der Säurelösung bei $Z = 0$ in der Tabelle 3, $\alpha_D = 46'$, ergibt sich, da die Lösung 0,127-molar oder 3,02 prozentig war, $[\alpha]_D^{23} = 25{,}4^0$, $[M]_D = 60{,}5^0$. Diese letztere aktive Säure ist aus einer Brucinsalzlösung hergestellt

bei der geringere Möglichkeiten für eine Verunreinigung durch das Salz des Antipoden bestehen (S. 296). Diese Tatsachen erklären möglicherweise die größere Aktivität dieses Produktes. Jedenfalls ist es klar, daß die Aktivität der d-Säure durch Umkrystallisation des Brucinsalzes nicht erhöht werden kann, und wahrscheinlich, daß die Oxydation ohne oder mit nur unbedeutender Umlagerung verlaufen ist.

Als untere Grenze der Drehung von d-α-Sulfondibuttersäure kann für eine 0,13-molare wäßrige Lösung $[\alpha]_D = 30^0$ $[M]_D = 71^0$ angesetzt werden. Da das einwertige Ion schwächer drehend wirkt, wird für stärkere Lösungen die Drehung eine Kleinigkeit größer sein. Das zweiwertige Ion dreht in entgegengesetzter Richtung, aber bedeutend schwächer. Gemäß Versuch 3b S. 285 wurde gefunden $\alpha_D = \sim 1^0 10'$; $[\alpha]_D = \sim 10^0$ für eine $^1/_2$ Stunde alte alkalische Lösung der l-Säure. Frisch bereitet zeigte sie wahrscheinlich die Drehung $[\alpha]_D^{23} = 13^0$, $[M]_D^{23} = 31^0$ (siehe Parenthese vor der Tabelle).

Racemisation.

Schon aus den S. 286 angeführten Tabellen geht hervor, daß die aktiven α-Sulfondibuttersäuren in wäßriger Lösung sehr unbeständig sind. Oben ist gezeigt, daß auch mit Hilfe des Brucinsalzes keine vollständige Zerlegung der Racemsäure erzielt wird, so daß reine aktive Formen nicht bekannt sind. Der Schmelzpunkt der aus Äther auskrystallisierten d-Säure aus dem Brucinsalze ist bei langsamer Temperatursteigerung der gleiche wie der der Racemform. Schon bei 130° etwa sintert die Säure aber; vielleicht beginnt sie dabei, sich in die Racemform umzuwandeln. Die einzige charakteristische Eigenschaft der aktiven Säuren ist ihre Umwandlungsgeschwindigkeit.[1]) Diese wurde hauptsächlich an der Säure in reiner wäßriger Lösung studiert; ich habe aber auch Versuche in verdünnter Salzsäure und in Aceton sowie auch an wäßrigen Lösungen der Salze gemacht.

[1]) Das Wort Racemisationsgeschwindigkeit ist in diesem Falle nicht ganz zutreffend, denn bei der Umwandlung einer der aktiven Formen in inaktive bildet sich in erster Linie die Mesoform und erst später daraus die Racemform.

Die Versuche der Tabellen 3, 4, 5 und 6 sind in Wasser, die der Tabelle 7 in 5 n-Salzsäure und die der Tabelle 8 in Aceton, alle mit der freien Säure und im 1 dm-Rohr, ausgeführt. Die Temperatur der Lösung, die von der Zimmertemperatur leider nicht ganz unabhängig war, betrug für die Tabellen 3—8 ungefähr 23°. Die erste Ablesung jeder Tabelle ist $^1/_2$ Stunde nach dem Einlegen des Röhrchens in den Thermostaten ausgeführt worden.

In den Tabellen bedeutet:

Z die Zeit in Stunden nach der ersten Ablesung,

α_0 die abgelesene Drehung,

α die auf Grade und deren Hundertel umgerechnete Drehung. (In der Tabelle 1 S. 286 vermindert um den den Verunreinigungen zukommenden Betrag.)

k die Konstante der Geschwindigkeit der monomolekularen Reaktion, nach der Gleichung $k = \frac{1}{z} \ln \frac{\alpha_0}{\alpha_z}$ berechnet.

Tabelle 3.

Z	α_0	α	k
0	46′	0,77°	
1	38′	0,63°	0,201
2	31′	0,52°	0,196
3	26′	0,43°	0,194
4	21′	0,35°	0,197
6	13′	0,22°	0,209
9	6′	0,10°	(0,227)
20	0′	0,00°	

k = 0,200, 0,127-molar

Tabelle 4.

Z	$-\alpha_0$	$-\alpha$	k
0	1° 21′	1,35°	
1	1° 10′	1,17°	0,143
2	1° 2′	1,03°	0,132
3,5	46′	0,77°	0,160
5	36′	0,60°	0,162
8	26′	0,43°	0,142
28	3′	0,05°	
70	0′	0,00°	

k = 0,148, 0,27-molar

Tabelle 5.

Z	$-\alpha_0$	$-\alpha$	k
0	1° 28′	1,47°	
1	1° 16′	1,27°	0,146
5,3	43′	0,72°	0,135
21,0	6′	0,10°	(0,128)
45	0′	0,00°	

k = 0,140, 0,35-molar

Tabelle 6.

Z	$-\alpha_0$	$-\alpha$	k
0	1° 10′	1,17°	
2,5	51′	0,85°	0,128
7,2	28′	0,47°	0,127
20	5′	0,08°	(0,132)
	0′		

k = 0,128, 0,35-molar

Tabelle 7.

Z	α_0	α	k
0	43′	0,71°	
2	40′	0,67°	0,0362
6	38′	0,63°	0,0206
14	33′	0,55°	0,0189
25	22′	0,37°	0,0268
37	14′	0,23°	0,0303
48	9′	0,15°	0,0326
57	6′	0,10°	(0,0345)
69	2′	0,03°	(0,0444)

Tabelle 8.

Z	α_0	α	$100\,k$
0	1° 17′	1,28°	
1	1° 17′	1,28°	
10	1° 16′	1,27°	0,130
70	1° 12′	1,20°	0,095
142	1° 2′	1,03°	0,153
199	54′	0,90°	0,178
249	45′	0,75°	0,216
319	41′	0,68°	0,198
365	38′	0,63°	0,194
477	27′	0,45°	0,220

Die zu den Versuchen 3, 7 und 8 angewandte aktive Säure stammte je von 1,0 g ausgefälltem aktiven Brucinsalz, die der Tabellen 4, 5 und 6 war aus Mutterlaugen von ausgefälltem Brucinsalze erhalten. Nach der letzten Ablesung wurde (außer bei 7 und 8) durch die Titration die Konzentration der Lösung bestimmt.

3. 5,00 ccm Lösung verbrauchten 12,32 ccm 0,1032-n-$Ba(OH)_2$: 0,127-molare Säurelösung.

4. 1,19 g Säure wurde pulverisiert, schnellstens mit verdünnter Natronlauge neutralisiert und die Säure dann nach S. 288 durch ihr Brucinsalz zerlegt, dabei fielen 2,40 g Brucinsalz aus; aus der Mutterlauge wurde die restierende Säure durch Ansäuern, Extraktion mit Äther und Lösen in Wasser erhalten. Nach der Racemisation verbrauchte 1,00 ccm 5,24 ccm 0,1032-n-$Ba(OH)_2$, einer Konzentration von 0,27 Mol Säure im Liter entsprechend.

5. 1,19 g Säure wurde in 5 ccm Wasser gelöst, auf dem Wasserbade einige Stunden erwärmt und nach Abkühlung auf 20° schnellstens mit Natron neutralisiert und genau nach S. 288 behandelt. Hier wurden 2,20 g aktives Brucinsalz erhalten; die zugehörige Mutterlauge lieferte die zu den Messungen benutzte aktive Säure. Nach der Racemisation verbrauchte 1,00 ccm 6,74 ccm 0,1032-n-$Ba(OH)_2$; die Lösung war also 0,348-molar.

6. 1,19 g Säure wurden mit Natron neutralisiert, einige Stunden auf dem Wasserbade erwärmt und am folgenden

Tage nach S. 288 weiter behandelt. Es wurden 2,03 g Brucinsalz ausgeschieden, auch hier wurde wieder die aus der Mutterlauge isolierte Säure benutzt. Nach der Racemisation verbrauchte 1,00 ccm der Lösung 6,79 ccm 0,1032-n-$Ba(OH)_2$; die Lösung also 0,350-molar.

7. Die aktive Säure aus 1,00 g ausgefälltem Brucinsalz wurde durch kräftiges Schütteln bei Zimmertemperatur beinahe vollständig in 5-normaler Chlorwasserstoffsäure zu 6,16 ccm gelöst. Die Lösung also hinsichtlich HCl 5-molar und hinsichtlich Sulfondibuttersäure 0,15-molar.

8. Die aktive Säure aus 1,00 g Brucinsalz löste sich glatt in käuflichem Aceton zu 6,16 ccm; die Lösung war also ungefähr 0,15-molar.

Um einen Einblick in die Racemisationsgeschwindigkeit bei anderer Wasserstoffionenkonzentration der wäßrigen Lösung zu gewinnen, sind noch folgende Versuche bei 25° gemacht worden.

1,436 g aus Äther auskrystallisierte d-Säure wurde in Wasser zu 15 ccm gelöst und sogleich nach 9—12 weiter behandelt.

9. Die frisch bereitete 0,4-molare Lösung der d-Säure wurde zur Hälfte mit 6-n-Kaliumhydroxyd neutralisiert und die Inaktivierungsgeschwindigkeit im 1 dm-Rohr gemessen. Tabelle 9.

10. Wie 9., doch wurde zu drei Viertel neutralisiert. Die Drehung im 1 dm-Rohr $\alpha_D = -0{,}10°$ war zu klein, als daß sie für kinetische Versuche hätte benutzt werden können.

11. Wie 9., doch wurde beinahe vollständig neutralisiert und die Drehungen im 0,5 dm-Rohr gemessen. Nach der letzten Ablesung verbrauchten 2,00 ccm zur Neutralisation (Phenolphatalein!) 0,02 ccm 0,1055-n-Baryumhydroxydlösung. In bezug auf freie Säure war die Lösung also 0,001-normal (und in bezug auf die ganze Säuremenge 0,71-normal). Tabelle 11.

12. Wie 9., doch wurde die Lösung ein wenig alkalisch gemacht und die Drehungen im 2,0 dm-Rohr abgelesen. Nach der letzten Ablesung verbrauchten 5,00 ccm mit Phenolphtalein versetzter Lösung zur Entfärbung 0,54 ccm 0,0957-n-Salzsäure. Die Lösung war in bezug auf freie Base 0,010-normal (0,71-n-Salzlösung). Tabelle 12.

13. Eine Lösung, die auf Lackmus kaum sauer reagierte (0,71-normal) und im 1 dm-Rohr die Drehung $\alpha_D = -0{,}38°$

zeigte, wurde mit einem größeren Überschuß von Alkali versetzt. Bei sofortigem Füllen der Röhre und Ablesen war die Aktivität vollständig verschwunden.

Tabelle 9.

Z		α	k
(0)		(0,54°)	
(1)	0	0,66°	
(5)	4	0,32°	0,18
(16)	15	0,03°	0,21
(27)	26	0,00°	

$k = 0{,}2$, 25° C

Tabelle 11.

Z	$-\alpha$	$k.10^4$
0	0,41°	
168	0,39°	3,0
432	0,34°	4,3
1224	0,28°	3,1

$k = 0{,}00035$, 25° C

Tabelle 12.

Z	$-\alpha$	k
0	0,88°	
0,5	0,50°	1,13
1,5	0,16°	1,14
2,5	0,08°	0,96
4	0,02°	(0,95)
6	0,00°	
12	0,01°	

$k = 1{,}1$, 25° C.

Ganz allgemein geht aus den Versuchen hervor, daß die aktiven Formen der α-Sulfondibuttersäure sich in Wasser leicht inaktivieren. Die Umwandlung der Salze verläuft bei genügender Alkalität der Lösungen sogar momentan. Die sauren Salze haben, ähnlich wie die freie Säure, in Wasser eine Halbierungszeit der Umwandlung von 3—5 Stunden bei 23° C. In Salzsäure (also wohl allgemein in verdünnten starken Säuren) und vor allem in Aceton (wahrscheinlich überhaupt in allen anderen Lösungsmitteln als Wasser) sind die aktiven Formen viel beständiger. (Halbierungszeit ungefähr 1 bzw. 10 Tage). Dasselbe gilt in noch höherem Grade für schwach saure wäßrige Lösungen der neutralen Salze. (Halbierungszeit bis zu Monaten.)

Aus den Versuchen 1 S. 286 und 3—6 S. 291 geht hervor, daß die Inaktivierung um so schneller verläuft, je größer die Verdünnung der wäßrigen Lösung der Säure ist. Ihre Geschwindigkeit verläuft jedoch nicht mit dem Grade der primären Dissoziation der Säure proportional, denn gemäß Versuch 9 (mit dem sauren Salze) ist die Racemisation dem einwertigen Ion nicht allein zuzuschreiben; gemäß dem Versuche 7 (in Salzsäure) den Wasserstoffionen auch nicht. Wahrscheinlich verläuft sie an dem zweiwertigen Ion unter katalytischer Wirkung der Wasserstoffionen.[1])

[1]) Ich hoffe über den Racemisationsmechanismus bald Näheres berichten zu können.

In alkalischer Lösung werden die Verhältnisse einfacherer. Hier haben wir es nur mit dem zweiwertigen Ion zu tun und können aus den Versuchen bestimmt folgern, daß die Hydroxylionenkonzentration für die Umwandlung maßgebend ist, und daß die Hydroxylionen stark katalytisch wirken. Bei den in der Tabelle 12 mitgeteilten Versuchen, wo die Lösung hinsichtlich des freien Alkalis 0,010-normal war, konnte die Racemisation verfolgt werden. Bei einigen anderen Versuchen (s. Versuch 13), wo größerer Überschuß von Alkali angewandt worden war, verlief die Racemisation binnen ungefähr einer Minute bei Zimmertemperatur bis zu Ende.

Wie aus dem Versuch 13 auf S. 297 hervorgeht, ist die Umwandlungsgeschwindigkeit der α-Sulfondibuttersäure in einer wäßrigen Lösung ihres Brucinsalzes relativ klein. Die Hydroxylionkonzentration kann übrigens nicht einmal groß genug gemacht werden, um Phenolphthalein rot zu färben. Ein Vergleich der drei Versuche 4, 5, 6 ergibt darum Folgendes: Bei Versuch 4 wurde von krystallisierter Säure ausgegangen und 2,40 g Brucinsalz erhalten. Bei Versuch 5 wurde eine wäßrige Lösung der Säure benutzt, bei der Gleichgewicht zwischen den Isomeren eingetreten war, und 2,20 g (92 % von 2,40 g) Brucinsalz erhalten. Für Versuch 6 endlich wurde eine im Gleichgewicht befindliche wäßrige Lösung des neutralen Natriumsalzes verwendet und daraus 2,03 g (85 % von 2,40 g) Brucinsalz erhalten. In allen drei Fällen wurde von 1,19 g (0,01 g Äquiv.) Sulfondibuttersäure ausgegangen und so schnell gearbeitet, daß die während des Arbeitens (höchstens 15 Minuten bei 10—15°) eingetretene Umlagerung das Resultat nicht wesentlich beeinflußt hat. Da nach der Analyse S. 289 das Äquivalentgewicht des Brucinsalzes 549 ist, so hatte man, wenn von reiner Racemform ausgegangen worden wäre, ungefähr 2,75 g Brucinsalz zu erwarten. In Wirklichkeit wurde auch aus dem Bariumsalz der Racemsäure (S. 287), für 1,19 g Säure umgerechnet, 2,80 g Brucinsalz erhalten. Während das Bariumsalz also ein Salz der reinen Racemform ist, muß die krystallisierte Säure als nur 85 % Racemform enthaltend angesehen werden. In einer nicht allzu verdünnten wäßrigen Lösung der Säure kommt also nach Versuch 5 die Racemform nur in ungefähr 80 % vor. Aus Versuch 6 folgt, daß in der wäßrigen

Lösung des zweiwertigen Ions die diesem entsprechende Racemform nach Eintritt des Gleichgewichts zu ungefähr 74% vorkommt.

In diesem Zusammenhang sei noch folgendes bemerkt: wenn das Verhältnis Racem-: Mesoform in der wäßrigen Lösung größer als eins ist, so bedeutet das, daß sich eine aktive Säure langsamer inaktiviert als daß die Mesoform, was möglich ist, in eine aktive Form übergeht (s. unten).

Meso-α-sulfondibuttersäure.

Diese Form der Sulfondibuttersäure ist in freiem Zustande nicht bekannt; dagegen ist ein Salz derselben erhalten worden.

Saures Kaliumsalz der Meso-α-sulfondibuttersäure, $KH(OCOC_3H_6)_2SO_2$. 2,0 g krystallisierte Sulfondibuttersäure wurden mit Kaliumhydroxyd neutralisiert und der Lösung noch 2,0 g Säure zugesetzt; am gleichen Tage wurde mit Krystallen von einem Vorversuche geimpft, die sich aber bald auflösten. Nach 5 Tagen jedoch begann die dickflüssige Lösung, ohne daß sie eingeengt worden wäre, zu krystallisieren, wobei sie im Verlauf einer weiteren Woche dünnflüssig geworden und 3,5 g Salz wurden abgetrennt. Zum Umkrystallisieren wurde 3,1 g pulverisiertes Salz in dem doppelten Gewicht warmen Wassers gelöst und die Lösung schnellstens abgekühlt. Das Salz begann sogleich in kleinen dicken, anscheinend vierseitigen mikroskopischen Prismen zu krystallisieren.

Analyse: 0,1852 g auskrystallisiertes Salz verbrauchten 6,39 ccm 0,1007-n-$Ba(OH)_2$.

0,2719 g umkrystallisiertes Salz verbr. 9,41 ccm 0,1007-n-$Ba(OH)_2$.

0,8104 g verloren im Vakuumexsiccator 0,0113 g; im Trockenschrank wurde das Salz erst beim Zerfall leichter.

0,1926 g Salz gaben 0,1554 g $BaSO_4$.

	Äquiv.-Gew.	% H_2O	% S
Gef.	288; 288	1,40	11,08
Ber. für Salz mit $^1/_2$ H_2O	285	3,16	11,24
Ber. für wasserfreies Salz	276	0	11,61

1,266 g saures Kaliumsalz mit dem Äquiv.-Gew. 288, 1,05 g krystallisierter Säure entsprechend, wurden pulverisiert, mit Kaliumhydroxyd neutralisiert und mit Brucinhydrochloridlösung versetzt. Nach 10 Minuten konnten nur 0,60 g Salz ab-

gesaugt werden. Hieraus folgt, daß das saure Kaliumsalz der Mesosäure und nicht der Racemsäure vorliegt. In der Tab. 13 unten sind die nach verschiedenen Zeiträumen isolierten Mengen von Brucinsalz angegeben. Daneben ist die unter Annahme einer vollständigen Unlöslichkeit des Brucinsalzes der d-Form berechnete „Konstante" der Umwandlungsgeschwindigkeit der Mesoform in d-Form angeführt. Die Temperatur kann so auf 12—15° gesetzt werden.

In der Tabelle bedeutet Z die Zeit in Stunden nach Beginn des Versuches, G das Gewicht des jedesmal abgeschiedenen Salzes, M die bei Z in Lösung noch befindliche Menge Salz, k die daraus berechnete „Konstante" der „monomolekularen Reaktion".

Leider hat die „Konstante" der Tabelle 13 als Maß der Umwandlungsgeschwindigkeit nur einen kleinen Wert, weil die Wasserstoff- oder Hydroxylionkonzentration der Lösung nicht bestimmt wurde. (Der Versuch wurde zu einer Zeit ausgeführt, als die Bedeutung der Hydroxylionen noch nicht erkannt war.) Es ist übrigens fraglich, ob es sich hier um eine Konstante für eine monomolekulare Reaktion handelt, denn wir haben:

und somit keinen einfachen monomolekularen Verlauf der Reaktion. Es wäre freilich denkbar, daß das optisch aktive Brucin eben auf der Bildung von d-Säure katalytisch beschleunigend einwirkt, so daß der Kreislauf l-Säure → Mesosäure → l-Säure praktisch ausbleibt. Aus der Tabelle 13 kann kein Schluß in dieser Richtung gezogen werden. Übrigens kann auch zu Beginn der Reaktion die „Konstante" nicht mit der Konstante der Umwandlung aktiver Säure in Mesosäure direkt verglichen werden, weil in Salzlösungen die Geschwindigkeit der letzten Reaktion wahrscheinlich ungefähr 3 mal kleiner ist (S. 296).

Von dem abgeschiedenen Brucinsalz wurde 1,00 g für den Tabelle 3 angeführten Versuch angewandt. Aus diesem Versuche geht hervor, daß das Brucinsalz der d-α-Sulfondibuttersäure vorlag.

Tabelle 13.

Z	G	M	(k)
0	0,60	3,77	—
3	0,17	3,60	0,015
27	1,40	2,20	0,020
2000	2,20	0,00	—

Betreffs der Auffassung des Mechanismus der Umwandlung der verschiedenen Formen in einander, verweise ich auf die Zusammenfassung.

Ehe ich die Beschreibung dieser Säure abschließe, möchte ich noch folgenden, nur qualitativ ausgeführten Versuch anführen. Durch Behandeln einer alkalischen Lösung der Sulfondibuttersäure mit Natriumamalgam und nachfolgendes Ansäuern einiger Tropfen derselben bekommt man ein Produkt, das nach unreiner Buttersäure stinkt. Die Bildung dieser Säure ist nur erklärlich unter der Annahme, daß die Sulfongruppe reduziert, und daß das Molekül dann unter Bildung von Buttersäure aufgespalten wird.

b) α-Sulfondiisovaleriansäure.

Die α-Sulfondiisovalerinsäure, $\begin{matrix} HOCOCH.CH(CH_3)_2 \\ SO_2 \\ HOCOCH.CH(CH_3)_2 \end{matrix}$, ist die nächste Homologe der früher behandelten α-Sulfondibuttersäure. Wie diese hat sie zwei gleichwertige unsymmetrische Kohlenstoffatome und kommt darum in Meso-, Racem-, Rechts- und Linksform vor. Wie die Sulfondibuttersäure, war auch sie bisher nur in der einen von Lovén hergestellten Form bekannt. Analog wie die letztere wurde sie teils aus Sulfondiessigester $(C_2H_5OCOCH_2)_2SO_2$, Natriumalkoholat und Isopropyljodid[1]), teils aus der schon früher hergestellten α-Thiodiisovaleriansäure erhalten.[2]) Aus der Analyse des Bariumsalzes geht hervor, daß der Lovénschen Säure die Racemform zukommt; und dies trotzdem er ohne Zweifel in einem Falle von Meso-Thiodiisovaleriansäure ausgegangen war. Aus den unten mitgeteilten Beobachtungen geht hervor, daß eine solche partielle Umlagerung nicht nur leicht vor sich geht, sondern sogar schwierig zu vermeiden ist.

Die für die nachstehend beschriebenen Versuche benutzten Präparate wurden durch Oxydation der verschiedenen Formen der α-Thiodiisovaleriansäure hergestellt. Die Mesoform jener Säure ist aus der Mesoform der Thiosäure hergestellt worden,

[1]) Dies. Journ. [2] **33**, 112 (1886).
[2]) A. a. O.

dagegen ist ihre Racemform mit Vorteil aus sowohl der Racem- wie der Mesoform der Thiosäure gewonnen worden.

Meso-α-sulfondiisovaleriansäure.

Herstellung und Eigenschaften.

Versuch I. 11,7 g (0,1 g-Äquiv.) Meso-α-thiodiisovaleriansäure vom Schmp. 134°, wurden mit Natriumhydroxyd neutralisiert, mit 12 g krystallisiertem Magnesiumsulfat versetzt und mit einer 4 prozent. Lösung von 11,7 g (11 % Überschuß) Kaliumpermanganat in zwei Portionen oxydiert. Nach Zusatz des ersten Viertels dieser Lösung stieg die Temperatur während der ersten 2 Minuten von 24° auf 27° und während der folgenden 3 Minuten noch um einen Grad. Das Volumen der ganzen Lösung war 125 ccm. Nach Zusatz des Restes der Permanganatlösung stieg die Temperatur noch um einige Grade. — Die erste Wärmeentwicklung rührt wahrscheinlich von der Oxydation zu Sulfoxydiisovaleriansäure her. (Vgl. S. 280 u. ff.). — Nach 24 stündigem Stehen bei Zimmertemperatur waren noch 6 % des Permanganats unverbraucht, nach 3 Tagen nur noch 3 %. Vom Mangandioxyd und Magnesiumhydroxyd wurde abgesaugt, die Lösung mit schwefliger Säure entfärbt, mit Schwefelsäure angesäuert und mit Äther ausgezogen. Die Substanz wurde in wenig Wasser gelöst und mit normaler Bariumhydroxydlösung neutralisiert. Beim Abkühlen tritt sogleich Krystallisation ein; das ausfallende Salz gehörte aber nicht der Meso- sondern der Racem-Sulfondiisovaleriansäure an. Dieses Salz wog, einmal umkrystallisiert, 5,2 g (s. S. 307). Die Mutterlaugen wurden zusammengegossen und bei 25—35° eingeengt. Durch mehrmaliges Absaugen und weiteres Einengen wurden 11,2 g Bariumsalz der Mesosäure erhalten. Um das Salz umzukrystallisieren, wurde es bei Zimmertemperatur in seinem sechsfachen Gewicht Wassers gelöst. So wurden 9,1 g Bariumsalz der Mesosäure und daneben noch 0,3 g der Racemsäure gewonnen. Die Umkrystallisation wurde auf folgende Weise durchgeführt: die Lösung wurde bei 25—35° C. eingeengt, bis sie von glänzenden Nadelnbüscheln erfüllt war, dann wurde einige Minuten auf höhere Temperatur erwärmt — das Bariumsalz der Mesosäure ist bei höherer Temperatur

etwas schwerer löslich — und die Mutterlauge schnell von den Krystallen abgesaugt. Die erkaltete Mutterlauge wurde mit dem Bariumsalz der Racemform geimpft. Nach den ersten Einengungen wurde dadurch nichts erreicht, aber bei einem Volumen von 20 ccm schieden sich sogleich nach dem Impfen die oben erwähnten 0,30 g Salz aus. — Das Bariumsalz der Racemsäure ist in warmem Wasser bedeutend löslicher als in kaltem. — In der Form von Salzen sind also 2,90 g Racem- und 5,32 g Meso-α-sulfondiisovaleriansäure oder zusammen 62 (22 + 40) % der Theorie erhalten worden.

Versuch II unterschied sich von Versuch I nur dadurch, daß die Säure mit Kali neutralisiert wurde, und daß der Überschuß an Permanganat nur 3% ausmachte. Nach 3 Tagen war das Permanganat beinahe vollständig verbraucht. Bei weiterem Behandeln nach Vorschrift I wurden roh 0,96 g Bariumsalz der Racemsäure und 14,0 g Bariumsalz der Mesosäure erhalten. Die Gesamtausbeute an umkrystallisierten Salzen, 53%, erreicht nicht die bei I, die Ausbeute an Mesosalz ist hier aber bedeutend größer (50% gegen 40%).

Meistens sind Verlauf der Reaktion und Ausbeuten wie bei I; weniger Racemsäure als bei II wurde nie erhalten; infolge von Nebenreaktionen wird mehr als die berechnete Menge Permanganat verbraucht und daher war die Ausbeute bei II kleiner als bei I. Auf die Umwandlung von Meso- in Racemsäure und umgekehrt komme ich bei der Beschreibung der Herstellung der letzteren Säure zurück.

Zur Isolierung der freien Meso-α-sulfondiisovaleriansäure wurden 9,1 g einmal umkrystallisiertes Bariumsalz im sechsfachen Gewicht kalten Wassers gelöst — dies um etwa vorhandenes schwerlösliches Bariumsalz der Racemsäure abzutrennen; übrigens eine unnötige Vorsicht —, die Lösung mit konzentrierter Chlorwasserstoffsäure versetzt und die Säure mit Äther ausgezogen. Durch Abdestillieren und Abdunsten des Ätherrestes auf einem Uhrglase und Trocknen im Exsiccator wurden 5,3 g Meso-α-sulfondiisovaleriansäure vom Schmp. 121 bis 124° erhalten. Sie wurde in ihrem Gewicht trockenen Äthers gelöst und ihr zehnfaches Gewicht Benzol hinzugesetzt. Während 3 Tagen krystallisierten hieraus 4,34 g und nach Einengen der Mutterlauge noch 0,79 g, alles vom Schmp. 130 bis

132° (50 ccm Mutterlauge). Es wurden also 5,13 g reine Meso-α-sulfondiisovaleriansäure oder 96,5 % der berechneten Menge aus dem Salze erhalten. Nach zwei weiteren Umkrystallisationen blieb der Schmp. 131—133° konstant. Da das Schmelzen von der Erhitzungsgeschwindigkeit abhängig ist, sei hinzugefügt, daß die Säure bei 110° in den Apparat eingeführt und die Temperatur in der Minute um einen Grad gesteigert wurde.

Analyse der Mesosäure $(HOCOC_4H_8)_2SO_2 = 266{,}2$:
0,0910 g verbrauchten 6,93 ccm 0,0983-n-$Ba(OH)_2$.
0,1675 g gaben 0,1455 g $BaSO_4$.
0,2211 g „ 0,3703 g CO_2 und 0,1333 g H_2O.

	Äquiv.-Gew.	% S	% C	% H
Gef.	133,6	11,93	45,68	6,75
Ber.	133,1	12,05	45,08	6,82

Die Säure ist in Wasser, Alkohol und Äther sehr leicht, in Benzol schwer löslich. Ihr elektrisches Leitvermögen ist von Larsson gemessen worden (Tab. 1, S. 316).

Salze.

Die neutralen und sauren Natrium- und Kaliumsalze sind in Wasser sehr leicht löslich. Das neutrale Magnesiumsalz ist sogar etwas hygroskopisch. Das Zinksalz krystallisiert schön in Prismen und ist leicht löslich. Das Calciumsalz hat ungefähr dasselbe Aussehen und dieselbe Löslichkeit wie das Bariumsalz.

Das Bariumsalz wurde zur Isolierung und Reindarstellung der Säure benutzt; es kann in zentimeterlangen Prismen erhalten werden.

Analyse $Ba(OCOC_4H_8)_2SO_2, 3H_2O = 455{,}5$:
0,2319 g Salz verloren bei 130—140° 0,0273 g.
0,3033 g gaben 0,1568 g $BaSO_4$.

	% H_2O	% Ba
Gef.	11,68	30,4
Ber.	11,85	30,2

Löslichkeit: 100 ccm einer gesättigten Lösung enthalten bei 17° 18,8 g Salz (0,4-molare Lösung).

Aus dem Kaliumsalz der Säure fiel mit Kupferchlorid kein Kupfersalz; mit Bleinitrat schied sich das Bleisalz nur als

gummiartige Masse aus, ebenso das Silbersalz, aus der Mutterlauge krystallisierten jedoch beim Verdunsten kleine Nadelbüschel.

Das neutrale Cinchoninsalz wurde nur als Öl erhalten (das Salz aus 0,001 g-Äquiv. Säure und 0,001 mol Cinchonin war in 12 ccm Wasser bei Zimmertemperatur löslich). Das neutrale Brucinsalz wurde durch Auflösen von 0,133 g (0,001 g-Äquiv.) Mesosäure und 0,466 g (0,001 mol) Brucin in 8 ccm warmen Wassers bereitet; nach einigen Tagen entstand eine Krystallisation von kleinen dicken Prismen.

Das neutrale Strychninsalz wurde als einziges Salz aufgefunden, das schwerer löslich als das entsprechende Salz der Racem- oder aktiven Säuren ist. Es wurden 1,33 g Mesosäure und 3,34 g (0,01 mol) Strychnin in 130 ccm Wasser von 80° zusammengebracht. Bei kräftigem Umrühren trat sofortige Lösung ein. Nach dem Filtrieren und Abkühlen begann langsam die Krystallisation in feinen Nadeln. Nach einem Tage ließen sich 3,30 g lufttrocknes Salz von 110 ccm Mutterlauge abtrennen. Durch Abdunsten wurden noch 1,00 g Salz gewonnen. Es wurde aus seinem 40 fachen Gewicht Wassers von 80° umkrystallisiert.

Analyse von $(C_{21}H_{22}N_2O_2.HOCOC_4H_8)_2SO_2$:
0,2641 g verloren im Exsiccator 0,0018 g.
0,5124 g gaben 0,1245 g $BaSO_4$.

Gef. 3,34; Ber. 3,43 % S.

Zur Reindarstellung der Mesosäure eignet sich dies Salz nicht. Bemerkenswert scheint, daß auch bei der α-Thiodiisovaleriansäure die Schwerlöslichkeit des Strychninsalzes der Mesoform einen Ausnahmefall bildet.

Racem-α-sulfondiisovaleriansäure.

Herstellung und Eigenschaften.

Ich habe früher erwähnt (S. 278), daß die Racem-α-thiodiisovaleriansäure bei der Oxydation erst in die isolierbare α-Sulfoxydiisovaleriansäure übergehe, die dann weiter zu α-Sulfondiisovaleriansäure oxydiert wird. Auch bei Anwendung der für die vollständige Oxydation berechneten Menge Permanganat entsteht Sulfoxydiisovaleriansäure in beträcht-

licher Menge als Nebenprodukt. Für die Erzielung der besten Ausbeute standen daher zwei Wege offen. Entweder oxydierte man zuerst mit der berechneten Menge Permanganat (Versuch Ia), wobei ein normalerer Verlauf der Reaktion zu erwarten war, und oxydierte die nebenher gebildete Sulfoxydiisovaleriansäure für sich weiter (Versuch Ib), oder man verwendete einen genügenden Überschuß von Permanganat, um eine möglichst vollständige Reaktion zu erreichen (Versuch II). Es zeigte sich, daß die beiden Methoden ungefähr das gleiche Resultat ergeben und außerdem, daß die gebildete α-Sulfondiisovaleriansäure auch gegen einen großen Überschuß von Permanganat sehr beständig ist. Obwohl somit die zweite Methode die bequemere ist, seien aus anderen Gründen doch beide beschrieben.

Versuch Ia. 5,85 g (0,05 g-Äquiv.) krystallwasserfreie Racem-α-thiodiisovaleriansäure wurden mit Kali neutralisiert und mit einer Lösung von 6 g krystallisierten Magnesiumsulfat versetzt. Danach wurden in zwei Portionen 5,45 g (3 % Überschuß) Kaliumpermanganat in 4 prozent. Lösung zugesetzt. Nach 2 Tagen bei Zimmertemperatur waren noch 3—4 % des Permanganats unverbraucht. Von Mangandioxyd und Magnesiumhydroxyd wurde abfiltriert, die Lösung mit schwefliger Säure entfärbt, mit Schwefelsäure versetzt und mit Äther extrahiert. Die isolierte Säure wurde in wenig Wasser gelöst und anfangs unter Kühlung mit normaler Barytlösung neutralisiert. Krystallisation trat unmittelbar ein und beim Umrühren gestand die ganze Lösung zu einem dicken Brei von kleinen glänzenden Nadeln. Nach einstündigem Stehen, nur wenig über Zimmertemperatur, hatten diese sich als dünne Schicht von millimeterlangen Nadeln zu Boden gesetzt. — Möglicherweise handelt es sich hier um eine ähnliche Umwandlung[1]), wie bei dem Bariumsalz der Sulfondiessigsäure. — Es wurden 8,1 g Salz erhalten, die durch eine Umkrystallisation (s. S. 307) zu 6,90 g oder 52 % der theoretisch berechneten Ausbeute reduziert wurden. Die erste Mutterlauge gab, mit Salzsäure versetzt, eine Krystallisation von 1,15 g Sulfoxydiisovaleriansäure vom Schmp. 152° oder 19 % der theore-

[1]) Ber. 17, 2820 (1884).

tischen Ausbeute. Es konnten somit 71 % an normalen Oxydationsprodukten in reinem Zustande isoliert werden, wobei die wahrscheinlich in kleinen Mengen gebildete Meso-α-sulfondiisovaleriansäure vernachlässigt blieb.

Versuch Ib. 1,25 g (0,01 g-Äquiv.) Sulfoxydiisovaleriansäure wurden mit Kali neutralisiert, mit ihrem halben Gewicht von krystallisiertem Magnesiumsulfat versetzt und mit 0,80 g (50 % Überschuß) Kaliumpermanganat in 4 prozent. Lösung oxydiert. Nach 15 Stunden wurde filtriert und die Säure wie oben als Bariumsalz isoliert. Aus 12 g Lösung wurden 1,02 g Bariumsalz der Racemsäure erhalten. Etwa gebildete Sulfoxydiisovaleriansäure konnte dagegen nicht nachgewiesen werden. Die freie Säure wurde in Wasserlösung wie beim ersten Teil des Versuches III unten weiter behandelt. So erhielt ich 0,56 g Bariumsalz der Racemsäure (5 ccm Mutterlauge), was nach dem Versuch III 0,64 g Mesosäure entspricht. Bis über 80 % ist also die Oxydation trotz des großen Überschusses von Permanganat in normaler Richtung verlaufen. Die Ausbeute an reinen Säuren dürfte sich auf gegen 60 % belaufen haben.

Sehr eigentümlich ist das Verhältnis, daß aus der Racem-Sulfoxydiisovaleriansäure gleichviel Meso- als Racem-Sulfondiisovaleriansäure gebildet wurde, obgleich die Reaktion nur 15 Stunden lang währte; die dafür nötige Umlagerung muß also hauptsächlich bei dem Oxydationsprozeß geschehen sein.

Versuch Ic war analog Ib, abgesehen davon, daß 200 % Überschuß an Permanganat und 10 Stunden für die Oxydation angewandt wurden. Aus 1,0 g Sulfoxydiisovaleriansäure wurden direkt 1,70 g nicht umkrystallisiertes Bariumsalz der Racemsäure erhalten, d. h. 80 % berechneter Menge; somit ist bei diesem Versuche praktisch keine Umwandlung vor sich gegangen.

Unter Berücksichtigung der normalen Verluste bei den Umkrystallisationen gibt also die α-Sulfoxydiisovaleriansäure 60—70 % der theoretischen Ausbeute an Sulfondiisovaleriansäuren. Auch hier steht man ohne Erklärung vor der Tatsache, daß die verschiedenen Formen der Sulfondiisovaleriansäure in vollkommen beliebigen Verhältnissen zueinander aus der Racem-Thio- und Sulfoxydiisovaleriansäure entstehen.

Versuch II. Es wurden 2,34 g (0,02 g-Äquiv.) krystallwasserfreie Säure vom Schmp. 117° mit Kali neutralisiert, mit

2 g Magnesiumsulfat versetzt und mit 80 ccm 4 prozent. Kaliumpermanganatlösung (3,2 g, also 50 % Überschuß) während 15 Stunden oxydiert. (25 prozent. Überschuß und 12 Stunden gaben 0,60 g Sulfoxydiisovaleriansäure.) Nach dem Zusetzen von 16 ccm der Permangantlösung stieg die Temperatur relativ gleichmäßig während 8 Minuten von 17° auf 23°, und dann nicht mehr. Nach dem Zusetzen von weiteren 16 ccm wurde während 2 Minuten von 21° an keine Temperatursteigerung über 21° erhalten. Dann wurde alles Permanganat zugesetzt und die Reaktionsmasse sich selbst überlassen. Nach 15 Stunden bei Zimmertemperatur wurde die Lösung mit schwefliger Säure entfärbt usw., wie bei Versuch Ia (oben) behandelt. Es wurden 3,80 g (3,20 g umkrystallisiertes — S. 307) Bariumsalz der Racemsäure gewonnen. Beim Ansäuern der Mutterlauge wurde keine wägbare Menge von Sulfoxysäure erhalten. Bei dem durchgeführten Ausschütteln, sodann Erhitzen und Neutralisieren der Säure (nach Versuch III, unten) wurden noch 0,40 g Bariumsalz der Racemsäure, 0,45 g Mesosäure entsprechend, gewonnen. Mit einiger Mühe lassen sich somit ungefähr 70 % der Theorie als reines Bariumsalz der Racemsäure gewinnen.

Versuch III. Um zu untersuchen, ob die bei jeder Oxydation in wechselnden Mengen gebildete Mesosäure sich bequem in die Racemform überführen läßt, wurde folgender kleiner Versuch ausgeführt. 1,60 g Mesosäure wurden in 12 ccm Wasser (normale Lösung) gelöst und während 30 Minuten auf 100° erhitzt. Nach Abkühlen und Neutralisieren mit Baryt krystallisierten 1,40 g Bariumsalz der Racemsäure aus 20 ccm Mutterlauge. Mit Rücksicht auf die Löslichkeit dieses Salzes kann ruhig behauptet werden, daß das Gleichgewicht zwischen Meso- und Racemform der freien Säuren in Wasser sich bei 100° eingestellt hat, wenn ungefähr gleiche Mengen jeder Form vorhanden sind.

Die Mutterlauge des Bariumsalzes wurde bis zur Rötung von Phenolphtalein alkalisch gemacht und 20 Minuten lang auf 100° erhitzt. Es wurden 0,48 g Salz der Racemsäure erhalten. Die letzte Mutterlauge, bis zur Blau–Rotfärbung von Lackmus neutralisiert, wurde 25 Minuten auf 100° erhitzt und gab dann nur noch 0,09 g Salz der Racemsäure. Nach Versetzen mit einigen Tropfen normaler Barytlösung wurde noch-

mals 20 Minuten auf 100° erhitzt und noch 0,30 g Salz neben (wie in allen Fällen) ungefähr 20 ccm Mutterlauge erhalten. Der Einfluß der Hydroxylionenkonzentration auf die Umlagerungsgeschwindigkeit ist hier deutlich merkbar.

Über die direkte Gewinnung der Racemsäure aus der Meso-α-thiodiisovaleriansäure siehe auch S. 299.

Um die freie Racem-α-sulfondiisovaleriansäure aus ihrem Bariumsalz zu bereiten, wurde folgendes Verfahren angewandt. 5,0 g zweimal umkrystallisiertes Bariumsalz wurden, wenn nötig, pulverisiert, in einem Scheidetrichter mit 3 ccm konzentrierter Salzsäure und 20 ccm Wasser versetzt und die Säure zweimal mit der dem Wasservolum gleichen Menge Äther ausgezogen. Nachdem der größte Teil des Äthers abdestilliert worden war, wurde die Lösung auf ein Uhrglas gegossen und für möglichst schnelles Abdunsten des Äthers gesorgt. Zuletzt wurde die Krystallmasse im Exsiccator getrocknet. Es wurden 2,3 g Säure vom Schmp. 128—131° erhalten. Sie wurden wie die Mesosäure umkrystallisiert (S. 300); also in 2,3 g trocknem Äther gelöst und dann 23 ccm Benzol zugesetzt. Es trat sofort Krystallisation ein. Es wurden (1,68 + 0,32) 2,0 g reine Säure vom Schmp. 131—133° oder 80 % der berechneten Ausbeute erhalten. Durch zwei Umkrystallisationen konnte der Schmelzpunkt auf 133—134° erhöht werden. Die 2,0 g verminderten sich dadurch auf 1,5 g. (Erhitzungsgeschwindigkeit bei der Schmelzpunktbestimmung ungefähr 1° in einer Minute; das Röhrchen wurde bei 110° eingeführt.)

Analyse der Racemsäure $(HOCOC_4H_8)_2SO_2 = 266{,}2$:
0,0732 g verbrauchten 5,50 ccm 0,1002-n-$Ba(OH)_2$.
0,1526 g gaben 0,1382 g $BaSO_4$.

	Äquiv.-Gew.	% S
Gef.	132,8	11,95
Ber.	133,1	12,05

Die Racem-α-sulfondiisovaleriansäure krystallisiert wie die Mesosäure aus übersättigter Äther–Benzollösung langsam in vielseitigen glänzenden Krystallen, die an den Wänden festsitzen. Die Säure ist in Wasser, Alkohol und Äther äußerst leicht löslich, in Benzol und Petroläther schwer löslich. Ihr elektrisches Leitvermögen ist von Larsson gemessen worden; s. Tab. 2, S. 316.

Salze.

Von den Kalium- und Natriumsalzen scheint das saure Kaliumsalz das schwerst lösliche und am leichtesten krystallisierende zu sein. Es wurde aus 1,1 g Säure dargestellt. Die Hälfte der Säuremenge wurde mit Kaliumhydroxyd neutralisiert und die andere Hälfte zugesetzt, wobei das Volumen 4 ccm betrug. Es wurden 0,65 g Salz in kleinen schönen Prismen von 2,8 g Mutterlauge abgetrennt.

Analyse vom Salze $KH(OCOC_4H_8)_2SO_3$:
0,2079 g verbrauchten 6,65 ccm 0,1032-n-$Ba(OH)_2$.
0,2380 g gaben 0,0693 g K_2SO_4.

	Äquiv.-Gew.	% K
Gef.	302,9	13,06
Ber.	304,3	12,85

Das neutrale Magnesiumsalz (aus Säure und $MgCO_3$) wurde nicht krystallinisch erhalten. Das Calciumsalz der Säure, das durch Neutralisation von 1,1 g Säure mit $Ca(OH)_2$ bereitet wurde, konnte erst bei einem Gewicht der Lösung von 3,3 g durch Impfen (mit Krystallen von einem Vorversuche) zur Krystallisation gebracht werden.

Das Bariumsalz, das für die Isolierung der Säure benutzt wurde, kann entweder durch Neutralisation der Säure mit etwa normaler Barytlösung hergestellt werden, oder auch durch Zusetzen von Bariumchloridlösung zur neutralen Lösung der Salze. Bei der Neutralisation wurde immer gekühlt, um Umlagerung in Mesosäure zu verhindern. Die Umkrystallisation ist folgendermaßen durchgeführt. 13,5 g Salz wurde in seinem zehnfachen Gewicht (135 ccm) beinahe kochenden Wassers augenblicklich aufgelöst; es wurde sofort filtriert und abgekühlt. Krystallisation tritt oft schon in der Saugflasche ein. Nach einigen Stunden konnten 11,0 g lufttrocknes Salz abgetrennt werden. Aus der Mutterlauge wurden durch Einengen bei 30—40° noch 0,85 g Salz gewonnen. 11,85 g gaben bei erneutem Umkrystallisieren (10,5 + 0,80) 11,3 g Salz. Das Salz bildet schöne glänzende Prismen, die von dem gewöhnlich (wenigstens wenn es nicht in ganz reinem Zustande vorliegt), in Nadelbüscheln krystallisierenden Bariumsalz der Mesosäure leicht zu unterscheiden sind.

Analyse des Bariumsalzes, $Ba(OCOC_4H_8)_2SO_2$, $7H_2O$:

0,1909 g lufttrocknes Salz verloren während 4 Tagen im Exsiccator über Schwefelsäure bis zu 22,5 %; von da an 0,2 % am Tag; nachdem schließlich noch im Trockenschrank während einer Stunde auf 110 bis 105° erhitzt worden war, betrug die gesamte Abnahme 0,0461 g.

0,2049 g gaben 0,0902 g $BaSO_4$.

	% H_2O	% Ba
Gef.	24,15	25,91
Ber.	23,90	26,04

Löslichkeit in Wasser. Die bei 18° gesättigte Lösung ist 0,024-molar oder enthält 1,28 g Salz in 100 ccm Lösung.

Die Versuche zur Darstellung der neutralen Kupfer-, Blei- und Silbersalze verliefen ähnlich wie bei der Mesosäure; doch wurde das Bleisalz später krystallinisch erhalten.

Aktive α-Sulfondiisovaleriansäuren.

Um den Zusammenhang zwischen den aktiven α-Thiodiisovaleriansäuren und α-Sulfondiisovaleriansäuren klarzulegen, wurden nach den früher beschriebenen Methoden einige Versuche gemacht, um durch Oxydation von aktiver α-Thiodiisovaleriansäure zu aktiver α-Sulfondiisovaleriansäure zu gelangen. Die Produkte enthielten jedoch immer Reste von unangegriffener Thiodiisovaleriansäure und folglich auch aktive Sulfoxydiisovaleriansäure. Hierdurch wurde eine genaue Bestimmung der Umlagerungsgeschwindigkeit der Sulfondiisovaleriansäure unmöglich gemacht. Aus der Zahl der Versuche seien folgende angeführt.

1,26 g wasserfreie l-α-Thiodiisovaleriansäure mit $[\alpha]_D^{20} = -125°$ in 0,025-molarer Lösung wurden mit Kali neutralisiert, mit ihrem gleichen Gewicht an krystallisiertem Magnesiumsulfat versetzt und mit 1,20 g (6 % Überschuß) Kaliumpermanganat in 4 prozent. Lösung oxydiert.[1])

Nach 12 Stunden bei 18° C wurde das Produkt wie üblich weiterbehandelt. Die wäßrige Lösung der freien Säure zeigte im 2 dm-Rohr $\alpha_D = -9,09°$. (1,985 ccm der Lösung verbrauchten zur Neutralisation 9,90 ccm 0,0979-n-Bariumhydroxyd, sie war also 0,25-molar.) Nachdem das Rohr einen Tag

[1]) Es ist also zu wenig Permanganat angewandt worden.

bei 25° im Thermostaten gelegen hatte, wurde $[\alpha]_D^{25} = -8{,}66°$ abgelesen. In der nachstehenden Tabelle sind die nach verschiedenen in Stunden angegebenen Zeiten (Z) abgelesenen Drehungen α angeführt.

Z	$-\alpha$
0	8,66°
14	8,34°
26	8,13°
∞	3,60°

Der letzte Wert von α ist nach $1^1/_2$ stündigem Erhitzen auf 100° C erhalten worden. Hierbei wurde die schon vorher trübe Lösung ganz undurchsichtig, so daß mehrmals filtriert werden mußte, worauf sich die Drehung im 1 dm-Rohr auf $\alpha_D = -1{,}80°$ belief. Der Unterschied zwischen dem ersten und letzten Wert für die Drehung ist wahrscheinlich nicht nur auf die Inaktivierung der α-Sulfondiisovaleriansäure, sondern auch auf „Racemisation" aktiver α-Sulfoxydiisovaleriansäure zurückzuführen. Wenn somit die Bestimmung der Konstante der Umwandlungsgeschwindigkeit nicht möglich war, so wird doch durch den Versuch klargelegt, daß die aktiven α-Thiodiisovaleriansäuren bei der Oxydation auch aktive Sulfondiisovaleriansäuren geben können, die in Wasser dieselbe Drehungsrichtung wie das Ausgangsmaterial besitzen.

Wenn auch die Versuche der aktiven Formen synthetisch zu erhalten nicht nach Wunsch ausgefallen sind, so ist doch die andere Methode, die Zerlegung der Racemform durch optisch aktive Basen, von um so besseren Erfolg begleitet gewesen. Die nach einem der oben mitgeteilten Verfahren gewonnene Racemsäure läßt sich nämlich durch die Cinchonin- und Brucinsalze sehr leicht in ihre aktiven Formen zerlegen. Aus dem Cinchoninsalze wird die d-Säure und aus dem Brucinsalze die l-Säure erhalten. Auch mit Strychnin ist ein gut krystallisierendes Salz erhalten. Da es aber leicht löslich ist (etwa in seinem doppelten Gewicht Wasser bei Zimmertemperatur löslich), während sich dagegen das Strychninsalz der Mesosäure schwer löst, ist nur ein Vorversuch damit angestellt worden.

Bei der Zerlegung der Racemsäure ist es gleichgültig, ob man erst die l-Form durch das Brucinsalz ausfällt und dann aus der Mutterlauge das Cinchoninsalz der d-Form herstellt, oder in umgekehrter Reihenfolge arbeitet. Man braucht nicht von krystallisierter Racemsäure auszugehen; auch das reine Bariumsalz ist direkt anwendbar.

Die l-Säure.

10,54 g (0,02-mol) zweimal umkrystallisiertes Bariumsalz der Racemsäure wurden nach S. 306 mit Chlorwasserstoffsäure zerlegt und die Säure mit Äther ausgezogen. Nach dem Abdestillieren des größten Teils des Äthers, wurden einige ccm Wasser in den Destillierkolben gegeben und der Rest des Äthers im Vakuum verdampft. In 230 ccm auf 70—80° erwärmten Wassers wurden dann 18,64 g (0,04 mol) Brucin und die Säurelösung zusammengebracht. Bei kräftigem Umrühren löste sich alles Brucin während weniger als einer Minute auf. Sogleich wurde abgesaugt und gekühlt. Mit großer Geschwindigkeit schied sich das Salz in losen, kleinen Prismen aus. Um zu verhindern, daß das Salz der Antipode mit auskrystallisierte, wurde nicht unter Zimmertemperatur gekühlt, und das Salz schon nach einigen Stunden auf dem Filter gesammelt. (Das Brucinsalz der Antipode krystallisiert in Nadelbüscheln.) Es wurden 10,95 g bei 60° getrocknetes Salz erhalten. Um es umzukrystallisieren, wurde es mit wenig kaltem Wasser zu einem dünnen Brei angerührt und dann 200 ccm kochendes Wasser darauf gegossen, wobei sofortige Lösung erfolgte. — Das bei 40—60° getrocknete Salz kann nicht direkt in warmem Wasser gelöst werden, weil es sich dabei wahrscheinlich unter Wasseraufnahme in einen festen Krystallkuchen umwandelt, der dann zur Lösung längere Zeit braucht. — Es wurden 9,35 g bei 60° getrocknetes Salz erhalten. Nach zwei weiteren Umkrystallisierungen war das Gewicht des lufttrockenen Salzes auf 4,85 g zurückgegangen; außerdem wurden 2,45 g aus den Mutterlaugen gewonnen. Das Salz schmilzt bei 139° unter geringer Gasentwicklung. Durch vollständiges Abdunsten von 30 ccm der reinsten Mutterlauge wurden 0,16 g luftgetrocknetes Salz erhalten, woraus sich die Löslichkeit bei 18° zu 0,55 g Salz in 100 ccm Wasser berechnet.

Analyse des Salzes $(C_{23}H_{26}N_2O_4 . HOCOC_4H_3)_2SO_2$, $11\,H_2O$ ($1^1/_2 H_2O$) = 1253 bzw. 1082:

0,2470 und 0,2332 g verloren bei 110° 0,0394 bzw. 0,0362 g.

0,3301 g fingen schon beim Abwägen im warmen Zimmer an zu verwittern und verloren während 12 Stunden 0,0450 g; im Exsiccator noch 0,0064 g (zu 0,2787 g). Aus der Luft wurden wieder 0,0070 g auf-

genommen. Im Trockenschrank bei 70° verlor das Salz dann während 2 Stunden nur 0,0054 g (zu 0,2803 g).

0,5768 g gaben 0,1073 g $BaSO_4$.

	% H_2O	% S
Gef.	15,95, 15,52	2,56
Ber.	15,66	2,56

Das bei 40—60° getrocknete oder in trockner Luft aufbewahrte Salz enthält nur $1^1/_2$ H_2O.

Ber. 2,50; gef. 2,24, 2,62% H_2O.

Bei 70° verliert das Salz langsam auch dieses Krystallwasser.

Um die Säure aus dem Brucinsalz zu erhalten, wurden die beiden Salzmengen 4,85 und 2,45 g je für sich mit Wasser und verdünnter Schwefelsäure versetzt und die Säure aus dem Brucinsulfatbrei mit Äther ausgezogen. Nach dem Abdestillieren des größten Teils des Äthers wurde die Ätherlösung auf ein großes Uhrglas gegossen und mit Benzol versetzt. Die infolge des Wassergehalts milchig gewordene Lösung wurde auf dem Wasserbade bald klar, und bei weiterem Abdunsten krystallisierte die Säure aus. Es wurden 0,82 bzw. 0,40 g l-Säure erhalten. Beide Säuremengen zeigten dieselbe Aktivität.

An feuchter Luft zerfließt die Säure nach einigen Stunden.

Analyse: 0,1050 g im Exsiccator getrockneter Säure verbrauchten 7,51 ccm 0,1055-n-$Ba(OH)_2$; Äquiv.-Gew.: gef. 132,5; ber. 133,1.

Drehungsbestimmung. Eine aus feuchter Säure bereitete Lösung zeigte im 1 dm-Rohr bei 18° $\alpha_D = -2{,}23°$ und auf ihr doppeltes Volumen mit Wasser verdünnt bei 18° im 1 dm-Rohr $\alpha_D = -1{,}09°$; von der letzteren Lösung verbrauchten 1,00 ccm 2,65 ccm 0,1055-n-Barytlauge. Die Lösungen waren also 0,280- und 0,140-molar und folglich $[M]_D^{18} = -79{,}8°$ und $[M]_D^{18} = -78{,}0°$ in bzw. 7,5- und 3,7 prozent. wäßriger Lösung.

0,4232 g im Exsiccator getrocknete Säure wurde in Wasser zu 5,10 ccm gelöst; im 1 dm-Rohr bei 18°: $\alpha_D = -2{,}54°$; $[\alpha]_D^{18} = -30{,}6°$ und $[M]_D^{18} = -81{,}4°$ in 8,3 prozent. Lösung. Die Röhre wurde während einer Stunde in Wasser von 25° C gelegt und die Drehung dann zu $\alpha_D = -2{,}53°$ bestimmt. Die Drehung ist also von der Temperatur nicht merkbar abhängig.

0,8 g getrocknete Säure, die mit Kaliumhydroxyd zu 15 ccm neutralisiert und ein wenig alkalisch gemacht worden war, zeigte im 2,2 dm-Rohr $\alpha_D = +0{,}68°$; hieraus folgt $[M]_D^{18} = 15{,}4°$. Das zweiwertige Ion dreht also die Polari-

sationsebene in entgegengesetzter Richtung wie das undissoziierte Molekül. In Analogie mit der α-Thiodiisovaleriansäure und der α-Sulfondibuttersäure wurde diese Sulfondiisovaleriansäure trotzdem als linksdrehende bezeichnet.

Die d-Säure.

Die ursprüngliche Mutterlauge des Brucinsalzes der l-Säure (sowie der letzte Teil der Mutterlauge von der ersten Umkrystallisation des Salzes) wurde mit Schwefelsäure versetzt und die Säure daraus extrahiert. Bei Zimmertemperatur in wäßrige Lösung übergeführt, wurde durch Titration die Säuremenge zu 2,64 g oder ungefähr 0,01 Mol bestimmt. Die Säurelösung wurde durch kochendes Wasser auf 200 ccm (nicht weniger!) von ungefähr 80° C verdünnt, und dann mit 6,5 g (10% Überschuß) Cinchonin versetzt, während ein paar Minuten kräftig geschüttelt, schnellstens filtriert und gekühlt. Auf Lackmus reagierte die Lösung schwach sauer. Beim Abkühlen wurden 6,90 g lufttrockenes Salz erhalten, die beinahe die ganze Lösung in der Form von kleinen dünnen Krystalltafeln ausfüllten. Beim Umkrystallisieren wurde das Salz in 450 ccm Wasser von ungefähr 70° gelöst. Durch Abkühlen wurden 4,90 und durch Einengen 0,90 g Salz erhalten. Nach einer weiteren Umkrystallisation war die Salzmenge auf 3,3 g (+1,6 g) reduziert. Beim Umkrystallisieren ist darauf zu achten, daß nicht zu warmes Wasser auf das Salz gegossen wird, da es sonst leicht schmilzt und dann zu einem festen Kuchen wird, der sich nur schwierig lösen läßt. Wasserfreies Salz fängt bei ungefähr 115° an sich unter Gasentwicklung braun zu färben, ohne zu schmelzen. Das lufttrockene Salz ist in Alkohol leicht löslich und läßt sich wahrscheinlich aus Alkohol durch Fällen mit Wasser vorteilhaft umkrystallisieren.

Analyse vom Salze $(C_{19}H_{22}N_2O.HOCOC_4H_8)_2SO_4$, $5\frac{1}{2}H_2O$:
0,2136 g wurden im Exsiccator um 0,0224 g leichter.
0,4023 g gaben 0,0968 g $BaSO_4$.

	% H_2O	% S
Gef.	10,49	3,31
Ber.	10,36	3,36.

Aus 4,10 g Cinchoninsalz wurde die Säure mit Schwefelsäure freigemacht, mit Äther ausgezogen und bei Zimmer-

temperatur unter Abdunsten des Ätherrestes im Vakuum in wäßrige Lösung übergeführt. Bei einem Volumen von 16 ccm zeigte die Lösung im 2 dm-Rohr $\alpha_D = +4{,}16^0$ bei 18°. Von der Lösung verbrauchten 1,985 ccm 10,49 ccm 0,0979-n-Barytlauge. Hieraus läßt sich die Konzentration zu 6,88 g Säure in 100 ccm oder 0,259-molar Lösung berechnen und die Drehung zu $[\alpha]_D^{18} = 30{,}2^0$ und $[M]_D^{18} = 80{,}4^0$.

Wie aus den Daten der ersten Messungen der Tabellen 2 und 3 nächste Seite hervorgeht, ist bei höheren Konzentrationen die Drehung bedeutend größer (und zwar trotzdem die entsprechenden Alkaloidsalze nicht umkrystallisiert waren).

Inaktivierung von d- und l-Säure.

Wie die aktiven α-Sulfondibuttersäuren sich in Wasser inaktivieren, so ist das auch bei den aktiven α-Sulfondiisovaleriansäuren der Fall. Die Racemisation vollzieht sich aber hier bedeutend langsamer. Zur Bestimmung der Umlagerungsgeschwindigkeit sind folgende Versuche gemacht worden, von denen 1 und 2 mit 3 und 4 nicht ganz vergleichbar sind, weil die Drehungswinkel in einem Polarimeter abgelesen worden sind, dessen Nullpunkt etwas unbestimmt war. Versuch 1 ist bei ungefähr 38° durchgeführt worden, die übrigen bei 25° C; die erste Ablesung wurde jedesmal eine Stunde nach dem Bereiten der Lösung gemacht.

Versuch 1. Die Mutterlauge von 0,62 g auskrystallisiertem Cinchoninsalz wurde angesäuert, die extrahierte Säure zu 15 ccm in Wasser gelöst und im 2,2 dm-Rohr bei ungefähr 38° die Drehungen gemessen: Tabelle 1. Nach der letzten Ablesung verbrauchten 5,00 ccm der Lösung 6,45 ccm 0,103-n-Barytlauge. Die Lösung war also 0,066-molar oder 1,77 prozentig.

Versuch 2. Aus 2,95 g lufttrockenem, nicht umkrystallisierten Cinchoninsalz wurde die Säure freigemacht und zu 2,8 ccm in Wasser gelöst (28%). Die Inaktivierung wurde im 0,25 dm-Rohr bei 25° verfolgt: Tabelle 2.

Versuch 3. Aus 6,25 g nicht umkrystallisiertem Brucinsalz wurde die Säure freigemacht und in Wasser zu 5,0 ccm (1-molare Lösung) gelöst. Mit dieser Lösung wurde ein 1 dm-Rohr gefüllt und die Drehungsänderung bei 25° gemessen: Tabelle 3. Der Rest der Lösung wurde verdünnt und für den nächsten Versuch verwandt.

Von diesem Versuche sei noch mitgeteilt, daß zwischen der dritten und vierten Ablesung das Rohr sich ungefähr 40 Stunden lang bei Zimmertemperatur befand, und daß die letzten Ablesungen weniger genau sind, weil sich der Rohrinhalt während des Versuchs trübte.

Versuch 4. Mit der verdünnten Lösung von Versuch 3 wurde ein 2 dm-Rohr gefüllt und die Inaktivierungsgeschwindigkeit bei 25° gemessen. Nach der vorletzten Ablesung wurden 1,985 ccm ausgenommen und mit 7,12 ccm 0,0979-n-Bariumhydroxyd neutralisiert. Die Lösung war also 4,66 prozentig oder 0,175-molar. Der übrige Teil der Lösung wurde dann während dreier Stunden unter geringem Abdunsten auf dem Wasserbade erwärmt; nach mehrmaligem Filtrieren wurde schließlich die letzte Ablesung gemacht.

Tabelle 1.

38°

Z	$-\alpha_0$	$-\alpha$	k
0	46′	0,77°	
1	44′	0,73°	0,044
2	42′	0,70°	0,045
17	24′	0,40°	0,038
23	19′	0,32°	0,038
42	11′	0,18°	0,034
74	2′	0,03°	(0,042)
168	0		

0,066-molar $k = 0{,}040$

Tabelle 2.

25°

Z	α_0	α	$k.10^2$
0	2° 15,5′	2,26°	
10	2° 8,5′	2,14°	(0,53)
22	1° 55′	1,92°	0,74
42	1° 41′	1,69°	0,69
72	1° 16′	1,28°	0,79
96	1° 3′	1,05°	0,80
136	39′	0,65°	0,92
160	36′	0,60°	0,83
184	32′	0,53°	0,78
208	30′	0,50°	0,73
236	30′	0,50°	0,64
308	10′	0,17°	0,85
332	7′	0,11°	(0,90)
398	6′	0,10°	(0,78)

1-molar $k = 0{,}0077$

Tabelle 3.

25°

Z	$-\alpha$	$k.10^2$
0	9,35°	
11	8,62°	0,74
20,5	7,95°	0,79
0	7,09°	
3,5	6,89°	0,82
25,5	5,81°	0,78
49,5	4,90°	0,75
73,5	4,09°	0,75

1-molar $k = 0{,}0077$

Tabelle 4.

25°

Z	$-\alpha$	$k.10^2$
0	2,51°	
11	2,11°	1,58
20	1,85°	1,53
60	1,05°	1,45
86	0,76°	1,39
110	0,51°	1,45
134	0,35°	1,47
182	0,16°	1,51
230	0,09°	1,45
∞	0	

0,175-molar $k = 0{,}0148$

Versuch 5. Die auf der Seite 311 erwähnte, schwach alkalische, aus 0,8 g l-Säure und Kaliumhydroxyd bereitete 15 ccm-Lösung wurde bei 25° gehalten und die Aktivität später gemessen. Nach 50 Stunden war die Aktivität von 0,68° auf 0,52° gesunken, woraus sich die Konstante der Reaktionsgeschwindigkeit zu ungefähr 0,0055 (Halbierungszeit = 125 Stunden) berechnet. (Die Racemisation konnte leider von mir nicht weiter verfolgt werden. Von anderer Seite wurde doch dieser Annäherungswert der Konstante bestätigt.) Nach der letzten Ablesung verbrauchten 4,0 ccm der Lösung 0,265 ccm 0,0996-n-Chlorwasserstoffsäure zur Entfärbung von Phenolphtalein. Die Lösung war also hinsichtlich freien Alkalis 0,0066-normal.

Versuch 6. Um einen Begriff von der Beständigkeit des zweiwertigen Ions der Säure in neutraler wäßriger Lösung zu geben, seien noch folgende zwei Parallelversuche beschrieben. Es wurden zweimal 1,17 g Meso-α-thiodiisovaleriansäure abgewogen und je für sich neutralisiert. In der einen Lösung a) wurde 1,0 g Magnesiumsulfat aufgelöst [aber nicht in b)]. Danach wurden beide Lösungen mit 27 ccm 4 prozent. Kaliumpermanganatlösung in zwei Portionen versetzt. Nach dreimonatigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde filtriert, extrahiert und die in Wasser gelösten Extraktionsprodukte je mit beinahe 0,01 Grammäquivalent Bariumhydroxyd neutralisiert. Bei einem Volumen von 12—14 ccm wurden aus a) 0,30 und aus b) 0,75 g lufttrockenes Bariumsalz der Racem-α-sulfondiisovaleriansäure erhalten. Bei b) war das durch die Oxydation gebildete freie Alkali nicht neutralisiert; es hat einerseits bewirkt, daß die Ausbeute um ein Geringes verschlechtert worden ist[1]), andererseits, daß zwischen den Sulfondiisovaleriansäuren während der drei Monate sich ein Gleichgewichtszustand herausbildete. In der Lösung a), bei der infolge des Ausfallens von $Mg(OH)_2$ die Reaktion als neutral anzusehen ist, ist die Umwandlung der Meso- in die Racemsäure während der 3 Monate nicht einmal zur Hälfte vor sich gegangen. Wenn

[1]) Die Entstehungsreaktion dieser Säure wird durch freies Alkali und durch andere Abänderungen im Verfahren weniger beeinflußt als die der niederen Homologen.

man berücksichtigt, daß in keinem Falle bei der Oxydation weniger als 3,6 % der Thiodiisovaleriansäure in Racem-α-sulfondiisovaleriansäure übergehen, muß als Halbierungszeit für die Umlagerung in Lösung a) mindestens $^1/_2$ Jahr angesetzt werden.

Von der Inaktivierungsgeschwindigkeit der aktiven α-Sulfondiisovaleriansäuren kann also kurzweg gesagt werden, daß sie ganz wie die Umlagerungsgeschwindigkeit der aktiven α-Sulfondibuttersäuren von den äußeren Bedingungen beeinflußt wird, nur daß die Umlagerung sich hier bedeutend langsamer vollzieht. Ganz allgemein wächst also mit der Verdünnung der wäßrigen Lösung der freien Säure und mit der Größe des Überschusses an freiem Alkali in den Salzlösungen die Geschwindigkeit der Umlagerung. In neutralen Salzlösungen sind die verschiedenen Formen relativ beständig.

Dissoziationskonstante.

Über die Bedeutung von V, μ_v und K s. S. 258; es ist mit $\mu_\infty = 366$ gerechnet.

Tabelle 1.
Mesosäure.

V	μ_v	K
20	136,6	1,11
40	186,4	1,32
80	234,9	1,44
160	287,0	1,78
320	339	

Tabelle 2.
Racemsäure.

V	μ_v	K
40	188,3	1,36
80	233,2	1,40
160	280,3	1,57
320	324	
640	367	

Hieraus ist ersichtlich, daß ein bestimmter Wert der Konstanten der primären Dissoziation nicht ermittelt werden kann. Schon recht bald tritt nämlich eine starke sekundäre Dissoziation ein. Wahrscheinlich ist, ebenso wie für die α-Sulfondipropionsäure[1]), für beide Formen $K = 1{,}2$ zu setzen.

[1]) Lovén, Ph. Ch. **13**, 558 (1894). Der dort mitgeteilte Wert gibt, wenn er mit $\mu_\infty = 369$ umgerechnet wird, $K = 1{,}2$.

c) Zusammenfassung und Deutung der Resultate.

I.

Wir kennen nunmehr eine Reihe von vier α-Sulfondifettsäuren, nämlich die α-Sulfondi-essigsäure (I)[1]), -propionsäure (II)[2]), -buttersäure (III) und -isovaleriansäure (IV).

I. $HO.CO.CH_2 \cdot SO_2 \cdot HO.CO.CH_2$

II. $HO.CO.CH(CH_3) \cdot SO_2 \cdot HO.CO.CH(CH_3)$

III. $HO.CO.CH(CH_2.CH_3) \cdot SO_2 \cdot HO.CO.CH(CH_2.CH_3)$

IV. $HO.CO.CH(CH(CH_3)_2) \cdot SO_2 \cdot HO.CO.CH(CH(CH_3)_2)$

Wie gewöhnlich bei homologen Reihen, unterscheiden sich diese Säuren in ihren Eigenschaften nur wenig voneinander. Alle sind sie starke, in Wasser sehr leicht lösliche Säuren. Die Löslichkeit in Wasser scheint mit steigendem Molekulargewicht zuzunehmen, während der Schmelzpunkt fällt.[3]) Er liegt für die Säuren I—IV bei 182°, 170°, 152° und 133°. (Die beiden inaktiven Formen der α-Sulfondiisovaleriansäure haben den gleichen Schmelzpunkt.)

Wie schon früher gefunden wurde[4]), ist die α-Sulfondipropionsäure nur in einer Form zugänglich.[5]) Die nach der Theorie von van't Hoff und Le Bel vorauszusehenden Formen sind nur bei den Säuren III u. IV erhalten worden. Das molare Drehungsvermögen der aktiven Formen der freien Säuren in wäßriger Lösung ist bei 25° in ungefähr 0,13-molarer Lösung, für III mindestens 71° und für IV 78°.

Beide Säuren können aus den entsprechenden aktiven Thiodifettsäuren durch Oxydation erhalten werden (wenn auch nicht im reinen Zustande), so daß von jeder der beiden Sul-

---

[1]) Ber. 17, 2818 (1884).

[2]) Ber. 17, 2818 (1884); 54, 227 (1921).

[3]) Vgl. auch Nernst, Theoretische Chemie, VII. Aufl., S. 357.

[4]) Ber. 54, 227 (1921).

[5]) Leider sind nur wenige Zerlegungsversuche und auch diese nur in wäßriger Lösung gemacht worden.

fondifettsäuren aktive Formen erhalten werden, die dieselbe Drehungsrichtung wie das Ausgangsmaterial haben. Das zweiwertige Ion der genannten Sulfondifettsäuren dreht aber in der entgegengesetzten Richtung wie das Säuremolekül und zwar mit einem Betrag von bzw. $[M]_D$ = (mindestens) 30° und $[M]_D = 15°$.

Bei den Säuren, die unsymmetrische Kohlenstoffatome besitzen, ist die interessanteste Tatsache die verschiedene Beständigkeit der stereoisomeren Formen der verschiedenen Säuren. Am einfachsten läßt sich die Unbeständigkeit, das ist die Umlagerungsgeschwindigkeit, bei den aktiven Formen bestimmen, wo der leicht ablesbare Drehungsbetrag der Menge der noch nicht umgewandelten Säure entspricht. Wenn man als Maß der Beständigkeit die Zeit in Stunden aufzeichnet, während der sich eine aktive Form zur Hälfte inaktiviert, die Halbierungszeit, so erhält man folgende Zusammenstellung, wo Z die Halbierungszeit und C die Molarität der wäßrigen Lösung der freien Säuren bedeutet. Die Halbierungszeiten sind für die Sulfondiisovaleriansäure bei 25° und für die Sulfondibuttersäure bei 23° gemessen worden. (Über die Bedeutung von „n" siehe später.)

	n_1	n_2	n_3	Z	C
α-Sulfondipropionsäure	0	0	0	sehr klein	
α-Sulfondibuttersäure	1	2	1	3,5—5,5	0,13—0,35
α-Sulfondiisovaleriansäure	2	4	2	47—90	0,18—1,0

Die Halbierungszeit der α-Sulfondipropionsäure ist als sehr klein bezeichnet. Früher[1]) ist ausgeführt worden, daß in diesem Verhalten die wahrscheinlichste Erklärung dafür liegt, daß, trotz alles Bemühens, nur eine einzige Form dieser Säure gewonnen werden konnte. Obgleich nunmehr gefunden wurde, daß wirklich eine Umlagerung im Zusammenhang mit der Oxydation stattfinden kann[2]) (vgl. bei α-Sulfondiisovaleriansäure), so bringt diese Beobachtung doch noch keine vollständige Erklärung der Tatsachen. Es wurden nämlich bei all' den zahlreichen Versuchen niemals, weder Spuren von Aktivität noch von einer zweiten Form der inaktiven α-Sulfon-

[1]) Vgl. die Zitate auf voriger Seite und diese Arbeit S. 245.
[2]) Vgl. die vorstehenden Zitate.

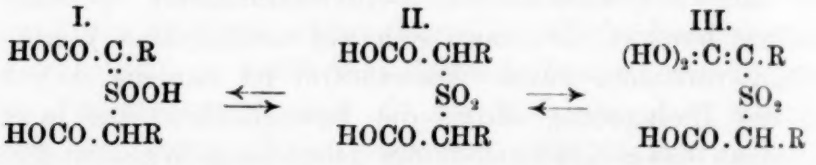
dipropionsäure beobachtet. Und doch sollte bei dem Oxydationsprozeß die Umlagerung nur bis zu einem beständigen Gleichgewicht führen, so zwar, daß ungefähr gleich viele Moleküle von jeder der beiden Formen vorhanden sein sollten. Wenn nun auch eine solche Umlagerung bei der Oxydation wirklich stattfindet, so vermag sie also doch allein den Befund nicht zu erklären; es muß außerdem noch eine große Umwandlungsgeschwindigkeit der fertiggebildeten Moleküle in wäßriger Lösung vorhanden sein. Wie wir später finden werden, gibt es verschiedene Tatsachen, die deutlich in diese Richtung weisen.

Die Umwandlung der verschiedenen Formen dieser Säuren in einander wird bekanntlich durch einen Platzwechsel der an eins der unsymmetrischen α-Kohlenstoffatome gebundenen Radikale bewirkt, den man sich auf verschiedene Weise verlaufend vorstellen kann. Einwandfrei ist nur die Annahme, daß die Umlagerung durch die Beweglichkeit des in allen Fällen an das α-Kohlenstoffatom gebundenen Wasserstoffatoms bewirkt wird. Der einfachst denkbare Mechanismus des Platzwechsels wäre folgender: Durch den Einfluß der Carboxyl- und Sulfonylgruppen wird die Bindung zwischen dem Wasserstoffatom und dem α-Kohlenstoffatom lockerer, so daß das Wasserstoffatom größere Schwingungen macht. Bisweilen gelangt es soweit außerhalb des inneren Anziehungsbereichs des Kohlenstoffatoms, daß es seinen ursprünglichen Platz verliert und beim Zurückschwingen nach innen an eine andere Stelle tritt, womit die Umlagerung vollendet ist. Wenn man diese Erklärung auch nicht ohne weiteres verwerfen kann, so dürfte sie im vorliegenden Falle doch nicht die richtige sein.

Schon in der Einleitung ist die Ähnlichkeit der α-Sulfondicarbonsäuren mit dem Malonester und dem Acetessigester mehrmals hervorgehoben worden. In der letzteren ist das α-Kohlenstoffatom ganz analog dem Einfluß einer Carbäthoxyl- und einer Carbonylgruppe ausgesetzt. Auch hier machen die Wasserstoffatome des α-Kohlenstoffatoms starke Schwingungen, die aber hier so groß sind, daß das Wasserstoffatom in den Wirkungsbereich der Carbonylgruppe gelangt und von dieser unter Bildung der Enolform festgehalten wird. Bei den oben angenommenen großen Schwingungen des Wasserstoffatoms bei

den α-Sulfondifettsäuren sollte man natürlich dasselbe erwarten, und wenn hier auch keinerlei Enolform direkt nachgewiesen wurde, so ist doch ihre Existenz als Zwischenprodukt bei den Umlagerungen mindestens recht wahrscheinlich. Mehrere Tatsachen führen übrigens, wie später gezeigt werden wird, unbedingt zur Annahme einer Enolform, so daß man ruhig behaupten kann, daß die Umlagerung einer solchen Stereoisomeren in eine andere ganz allgemein durch die Reaktion: Keto → Enol → Ketoform bewirkt wird.

Die Enolform der α-Sulfondifettsäuren kann auf zwei verschiedene Weisen gebildet gedacht werden. Das Wasserstoffatom des α-Kohlenstoffatoms kann entweder zu der Sulfonyl- oder der Carbonylgruppe wandern.



Diese Wanderung des Wasserstoffatoms kann natürlich durch sterische Einflüsse ganz oder teilweise verhindert werden. Bekanntlich üben bei Kohlenstoffketten die Atome, die in der Stellung 1 : 5 oder 1 : 6 (kritische Positionen) zueinander stehen, die größten sterischen Hinderungen bei den an den betreffenden Atomen verlaufenden Reaktionen aus. Gemäß den Erfahrungen bei heterocyclischen Verbindungen kann nun ein Schwefelatom als Kettenglied als einem[1]) oder zwei[2]) Kohlenstoffatome gleichwertig betrachtet werden. In der Tabelle, S. 318, ist die Anzahl der Kohlenstoffatome, die in 1 : 5-Stellung zu dem betreffenden α-Kohlenstoffatom (n_1), zu den Sauerstoffatomen der Sulfonylgruppe (n_2) und zu dem Carbonylsauerstoff der Carboxylgruppe (n_3)[3]) stehen, aufgeführt. Die Anzahl der entsprechenden Gruppierungen 1 : 6 ist überall dieselbe. Diese Stellung tritt übrigens nur bezüglich des Carbonylsauerstoffs der Carboxylgruppen in die Erscheinung.

---

[1]) Vgl. Meyer u. Jacobson, Lehrbuch der organ. Chem. Bd. II, 3. Teil, S. 8.

[2]) Hinsberg, dies. Journ. [2] **93**, 303 (1916).

[3]) Das heißt zu den Atomen, an die das bewegliche Wasserstoffatom nach I—III gebunden gedacht werden kann.

Aus der Zusammenstellung der „n“ mit den Halbierungszeiten der verschiedenen Säuren geht hervor, daß deren Umlagerungsgeschwindigkeiten in demselben Maße sinken, wie die Größe von „n“ zunimmt.

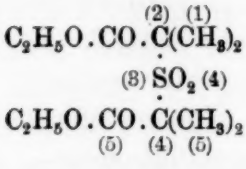
Noch andere Reaktionen — namentlich die synthetischen, die zur Herstellung der Säuren benutzt wurden — zeigen sich von sterischen Hinderungen beeinflußt. Die Oxydation der α-Thiodicarbonsäuren zu den entsprechenden α-Sulfondifettsäuren verläuft bei den niedrigen Homologen sehr schnell, aber bei den letzten, vor allem bei der α-Thiodiisovaleriansäure, wo sich mehrere γ-Kohlenstoffatome — d. h. Kohlenstoffatome in der Stellung 1 : 5 zu den eintretenden Sauerstoffatomen — befinden, langsamer. Übrigens zeigt sich gerade bei dieser Säure — in Übereinstimmung mit den Verhältnissen bei der Oxydation der Dialkylsulfide (s. S. 282), — daß die Einführung des zweiten Sauerstoffatoms erheblichem Widerstand begegnet.

Bezüglich der Herstellung der Ester der Säuren II—IV und der α-Sulfondiisobuttersäure durch Einführen von Alkylen in den Sulfondiessigsäureester, sei folgendes angeführt. Mit Methyljodid reagiert die alkoholische Lösung der Natriumsulfondiessigester, unter Bildung von Sulfondipropionsäureester, schon bei Zimmertemperatur und unter Selbsterwärmung bis zum Sieden.[1]) Mit Sulfondipropionsäureester konnten durch 6—8 stündiges Kochen der Lösung noch zwei Moleküle Methyljodid in Reaktion gebracht werden, unter Bildung von Sulfondiisobuttersäureester.[2]) Äthyljodid dagegen reagierte auch bei mehrtägigem Kochen der alkoholischen Lösung fast gar nicht. Dagegen wurde die Reaktion durch Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf 120—130° während 3—4 Stunden erzwungen: Bildung von Sulfondibuttersäureester.[3]) Desgleichen ließ sich Isopropyljodid durch mehrstündiges Erhitzen auf 120° mit der alkoholischen Lösung der Natriumverbindung des Esters in Reaktion bringen. Im letzteren Falle war jedoch die Ausbeute so gering, daß erst nach Einengen der Lösung der Bariumsalze bis zur Sirupdicke eine langsame Krystallisation des sonst so leicht krystallisierenden und relativ schwer löslichen Bariumsalzes

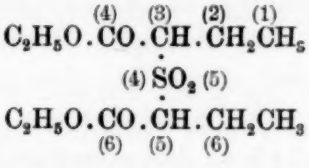
[1]) Ber. 17, 2822 (1884).
[2]) Ebenda, S. 2824.
[3]) Ebenda, S. 2823.

der Racem-Sulfondiisovaleriansäure beobachtet werden konnte.[1] Stellt man diese Reaktionsbedingungen mit der Anzahl von Atomen zusammen, die durch die Umsetzung in die Stellung 1:5 oder 1:6 zueinander zu stehen kommen, so ergeben sich folgende Schlußfolgerungen. Aus der Bildung des Sulfondiisobuttersäureesters (I) geht hervor, daß weder die Methyle noch

I.



II.



die Carbonyle der anderen Kohlenstoffkette, die alle in Stellung 1:5 zu den neueintretenden Methylen stehen, eine wesentliche sterische Hinderung ausüben. Die große sterische Hinderung, die bei der Synthese von II eintritt, kann also, vorausgesetzt daß die Stellungen 1:5 und 1:6 hinsichtlich der sterischen Hinderung einander gleichwertig sind, weder durch den Carbonylsauerstoff der eigenen Kohlenstoffkette (1:5), noch durch das α-Kohlenstoffatom (1:5) oder die Carbonylgruppe (1:6) oder das β-Kohlenstoffatom der anderen Kohlenstoffkette verursacht werden. Die einzige Erklärung hierfür, beruht somit in der Stellung 1:5 zu den beiden Sulfonylsauerstoffatomen.

Es sind also drei Reaktionen aufgefunden worden, die alle in ähnlicher Weise durch sterische Hinderung beeinflußt erscheinen. Bei den zwei letzteren Reaktionen sind es die γ-Kohlenstoffatome und die Sulfonylsauerstoffatome, die aufeinander sterisch hindernd wirken. In dem ersten Falle dagegen, bei den sterischen Umlagerungen, wurden die verschiedenen Geschwindigkeiten mit der kritischen Position der γ-Kohlenstoffatome zu den α-Kohlenstoffatomen, den Carbonylsauerstoff- und Sulfonylsauerstoffatomen zusammengestellt. Wir wissen nunmehr, daß die γ-Kohlenstoffatome und die Sulfonylsauerstoffatome wirklich sterisch hindernd aufeinander wirken und müssen schon darum der Enolform I die größte Wahrscheinlichkeit zuerkennen. Nach der gleichen Richtung weisen auch die folgenden zwei Reaktionen.

[1] Dies. Journ. [2] 33, 113 (1886).

In der Sulfondiessigsäure gibt es weder γ- noch β-Kohlenstoffatome. In einer Lösung dieser Säure muß sich also die Enolform mit Leichtigkeit bilden können. Nun fand Lovén[1]), daß bei der Oxydation der Thiodiglykolsäure mit Kaliumpermanganat zu Sulfondiessigsäure Oxalsäure, aber keine Schwefelsäure gebildet wurde; nicht einmal beim Erwärmen mit Permanganat. Er vermutete, daß die zuerst gebildete Sulfondiessigsäure durch das Permanganat angegriffen und zu Oxalsäure und Sulfonessigsäure oxydiert wurde. Durch die Annahme, daß die Sulfondiessigsäure sich in der Lösung teilweise in der Enolform I (S. 320; R = H) befindet, läßt sich diese Reaktion leicht erklären. An der Doppelbindung zwischen dem α-Kohlenstoffatom und dem Schwefel wird das Enol angegriffen und das Molekül an dieser Stelle gesprengt. — Daß andrerseits die Sulfonessigsäure $HOSO_2CH_2COOH$ sich nicht in analoger Weise zu Schwefelsäure und Oxalsäure oxydieren läßt, rührte davon her, daß diese Säure nicht, oder wenigstens nicht in demselben Grade, in der Enolform $(HO)_2SO{:}CH_2.COOH$ auftreten kann. Sind doch auch die aktiven α-Sulfonpropionsäuren äußerst beständig.[2]) — Lovén fand weiter, daß die Bildung der Oxalsäure durch freies Alkali begünstigt wird, was wohl jetzt so interpretiert werden kann: durch freies Alkali wird die Bildung der Enolform I begünstigt.

Mit der Sulfondiessigsäure und -buttersäure sind in alkalischen Lösungen mit Natriumamalgam Reduktionsversuche ausgeführt worden. Aus der Sulfondiessigsäure wurde nach dem Ansäuern eine stark nach Essigsäure riechende Flüssigkeit und aus Sulfondiessigsäurediäthylester in alkoholischer Lösung eine stark nach Äthylacetat riechende Lösung erhalten. Aus Sulfondibuttersäure entstand auf dieselbe Weise ein nach Buttersäure riechendes Produkt.

Da wir die schon von Beckmann[3]) im Jahre 1878 gefundene, später mehrfach bestätigte und sogar in die Lehrbücher (vgl. Meyer und Jacobson, Holleman) übergegangene charakteristische Eigenschaft der Sulfone, nicht reduzierbar zu sein, nicht als irrtümlich ansehen können, müssen wir, um eine Erklärung für das Verhalten der Sulfondi-

[1]) Ber. 17, 2819 (1884). [2]) Vgl. S. 399.
[3]) Dies. Journ. [2] 17, 444, 449 usw.

fettsäuren zu finden, wiederum auf die Enolform I (S. 320) zurückgreifen. In dieser gibt es keine eigentliche Sulfongruppe, und bei der Reduktion wird das Molekül an der Stelle der doppelten Bindung gesprengt.

Ehe ich eine Zusammenfassung der gewonnenen Resultate gebe, sei noch folgendes angeführt. Bei der α-Sulfondibuttersäure, bei der die Bedingungen der Racemisation am genauesten studiert sind, verläuft die Umlagerung, in alkalischer Lösung mit Sicherheit, in Lösungen der freien Säure mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit, an dem zweiwertigen Ion. Überschuß von Alkali beschleunigt die Umlagerung kräftig. Nimmt man die Enolform III als Zwischenprodukt bei der Umlagerung an, so wird dies Verhalten unerklärlich. Es dürfte dann nämlich die Gruppe $HOCO\underset{|}{C}HR$ nur schwierig oder gar nicht in $(HO)_2C:\underset{|}{C}.R$ übergehen können, während der Übergang des Ions $\bar{O}CO\underset{|}{C}HR$ in $\begin{matrix}\bar{O}\\HO\end{matrix}\!\!>C:\underset{|}{C}R$ oder vielleicht in $\begin{matrix}\bar{O}\\\bar{O}\end{matrix}\!\!>C:\underset{|}{C}R$ leicht verlaufen sollte, was aber mit der Wirklichkeit im Widerspruch steht. Die Enolform I muß dagegen gemäß ihrer Konstitution um so leichter gebildet werden (vielleicht als dreiwertiges Ion), je größer die Alkalikonzentration ist.

Aus alledem geht hervor:

1. Daß in wäßrigen Lösungen der α-Sulfondifettsäuren Enolverbindungen von der Form I (S. 320) auftreten,

2. daß die Sulfonylgruppe durch sterische Hinderungen in ihrer Reaktionsfähigkeit — also auch bei der Bildung der genannten Enolform — stark beeinträchtigt wird,

3. daß die Umlagerung der verschiedenen Formen einer α-Sulfondifettsäure ineinander (wenigstens der Hauptsache nach) über diese Enolform vor sich geht.

Das Auftreten dieser Enolform wird durch folgendes bewiesen.

I. In dem Ester der Sulfondiessigsäure sind die Wasserstoffatome der α-Kohlenstoffatome durch Natrium ersetzbar. Auch bei Verbindungen, in denen die Methengruppe an zwei Sulfonylgruppen gebunden ist, tritt diese Eigenschaft zutage, bisweilen sogar in noch höherem Grade.[1])

[1]) Vgl. Anm. 1 S. 328.

II. Die α-Sulfondifettsäuren lassen sich in einer Weise reduzieren, die nur durch Annahme dieser Enolform erklärt werden kann.

III. Das niedrigste Glied der Reihe, die Sulfondiessigsäure, ist vor allem in alkalischer Lösung (also unter solchen Umständen, wo die Enolform am leichtesten gebildet wird) oxydierbar, und zwar unter Bildung von Produkten, deren Entstehung nur unter Annahme der genannten Enolform verständlich ist.

Die Empfindlichkeit der Sulfonylgruppe für Atomgruppen in „kritischer" Position erhellt aus folgendem:

I. Die Oxydationsgeschwindigkeit bei der Oxydation von Thio- zu Sulfondicarbonsäuren ist in hohem Grade abhängig von der Anzahl der Atome, die in kritischer Stellung zu dem eintretenden Sauerstoff stehen.

II. Die Möglichkeit der Alkylierung der Sulfondiessigester, die bei Einführung von Methylgruppen eine relativ große ist, wird wesentlich beschränkt, sobald Alkyle, die Kohlenstoff in kritischer Position zu den Sulfonylsauerstoffatomen haben, eingeführt werden sollen.

III. In mäßig alkalischer Lösung werden bei Zimmertemperatur die Sulfondiisovaleriansäuren von Kaliumpermanganat nicht angegriffen (hier tritt die Enolform kaum auf), während bei der Sulfondiessigsäure das Entgegengesetzte der Fall ist.

Daß die Enolform I als Zwischenglied bei den Umlagerungen auftritt, wird dadurch bewiesen, daß die Umlagerungsgeschwindigkeiten der verschiedenen Säuren unter verschiedenen äußeren Umständen immer und, soweit übersehbar, in demselben Maße wachsen oder abnehmen wie die Bildungsmöglichkeiten der genannten Enolform größer oder kleiner werden. Siehe auch S. 329 über α-Sulfonpropionsäure.

II.

Die gemäß der van't Hoff-Le Belschen Theorie vorauszusagenden Formen der α-Sulfondibuttersäure und der α-Sulfondiisovaleriansäure wurden nachgewiesen und es wurde gefunden, daß die verschiedenen Formen in wäßriger Lösung mit gewisser Geschwindigkeit über eine Enolform von der

Formel I (S. 320) in ein Gleichgewicht übergehen. Ausschlaggebend für die Umlagerungsgeschwindigkeiten der verschiedenen Säuren ist die Anzahl von (γ-)Kohlenstoffatomen, die in kritischer Position zu den Sulfonylsauerstoffatomen stehen. Da bei der α-Sulfondipropionsäure keine solche Kohlenstoffatome vorkommen, muß die Umlagerungsgeschwindigkeit bei dieser Säure besonders groß sein; es ist also nicht zu erwarten, daß man von dieser Säure in wäßriger Lösung aktive Formen von genügender Beständigkeit erhalten wird, so daß man eine optische Aktivität beobachten könnte. (Möglicherweise aber in neutraler Salzlösung!)

Alle meine kinetischen Versuche (möglicherweise mit Ausnahme der Versuche 7, 8 (S. 292) und 13 (S. 297) zeigen deutlich, daß die Umlagerung („Racemisation") als monomolekulare Reaktion verläuft. Diesem Verhalten steht übrigens die Annahme nicht entgegen, daß die Umlagerung durch zwei nacheinander verlaufende Reaktionen — Keto → Enol → Keto — bewirkt wird. Die Enolform ist eben in wäßriger Lösung äußerst unbeständig und lagert sich daher mit „unendlicher" Geschwindigkeit in die Ketoform um. Von den beiden Reaktionen ist also in jedem Augenblick die Reaktion Keto → Enol allein für die Inaktivierungsgeschwindigkeit bestimmend, und die Reaktion erscheint somit rein monomolekular.

Zu der Umlagerung über die Enolform sei noch folgendes bemerkt: Wenn eine d-Säure mit ihren beiden rechtsdrehenden Kohlenstoffatomen mit „d-d", die aus ihr entstandene Enolform mit „enol-d" und die Mesoform mit „d-l" oder „l-d" bezeichnet werden, haben wir d-d → enol-d$\begin{matrix}\nearrow \text{d-d} \\ \searrow \text{l-d}\end{matrix}$. Hieraus folgt, daß die Keto-Enolform teilweise die d-Säure zurückbildet. Wenn man dazu noch in Betracht zieht, daß bei der α-Sulfondibuttersäure die Racemform ungefähr dreimal so beständig als die Mesoform ist, und bei der α-Sulfondiisovaleriansäure beide Formen gleich beständig sind, so folgt daraus, daß die Enol-d-Form mindestens ebensooft die aktive Form zurückbildet, als sie in die Mesoform übergeht. Bei der Inaktivierung einer aktiven Form, kann also die gefundene Inaktivierungsgeschwindigkeit gar nicht gleich der Geschwindigkeit der Reaktion Keto → Enol → Keto gesetzt werden.

Eine Bestimmung der Geschwindigkeit der Enolbildung wäre an sich von Interesse. Da aber die Enolform der Säuren in wäßriger Lösung nur äußerst wenig existiert und ihre Bildungsgeschwindigkeit im höchsten Grade von der Wasserstoffionkonzentration und Dissoziation der Säure abhängt, stößt man hier auf große Schwierigkeiten. Übrigens würde man wohl nur eine innerhalb der Versuchsfehler liegende Bestätigung des Gefundenen erreichen.

III.

Das am Anfang dieser Arbeit gesetzte Ziel ist erreicht worden, und die während ihrer Durchführung gefundenen und schon früher bekannten eigentümlichen Eigenschaften der α-Sulfondifettsäuren haben ihre einfache theoretische Erklärung gefunden. Es erübrigt aber noch festzustellen, ob diese Erklärung auch auf andere Sulfonylverbindungen anwendbar ist, und wie sie sich zu früheren Auffassungen von diesen Verbindungen stellt.

Was die erste Frage betrifft, so kann natürlich kein allgemein anwendbarer Satz über das Reaktionsvermögen der Verbindungen ausgesprochen werden, da die sterischen Einflüsse, die ja hierfür ausschlaggebend sind, nur auf Grund der Vergleichung homologer oder in ihrer Konstitution sehr ähnlicher Verbindungen beurteilt werden können. Was die zweite Frage angeht, so hat in letzter Zeit nur Hinsberg[1]) eine bestimmte Auffassung über Sulfonylverbindungen entwickelt. Aus der Unfähigkeit der Disulfone, mit Diazobenzolchlorid, salpetriger Säure und Aldehyden (mit Ausnahme von Formaldehyd)[2]) reagieren zu können und aus der Unreduzierbarkeit der Dialkylsulfone[3]) folgerte er: „– – – das die Aciform $(CH_2SO_2 \rightarrow)\ CH:S\begin{smallmatrix}\diagup O\\ \diagdown OH\end{smallmatrix}$ sich nur schwierig und unter ganz besonderen Bedingungen bildet. Damit wäre dann erklärt, daß die reaktivierende Wirkung der Gruppe, die ja an die Herstellbarkeit jener Aciform geknüpft ist, nur gering ist – – –."

[1]) Dies. Journ. [2] **85**, 349 (1912). Vgl. auch Harzer, Inaugural-Dissertation Hildesheim 1904, S. 23—24.

[2]) Kötz, Ber. **33**, 1122 (1900).

[3]) Siehe Anm. 3, S. 323.

Daß die Sulfone bisweilen sogar als relativ starke Säuren auftreten können[1]), hindert ihn nicht zu folgern, daß die Salze der β-Disulfone echte Kohlenstoffsalze $RSO_2.CHMe.SO_2R$ sind. Wie Hinsberg selbst erkennt, gibt jedoch diese seine Auffassung der Sulfonylgruppe eine Sonderstellung gegenüber den in ihren Eigenschaften ihr verwandten Nitro-, Carbonyl-, Carbäthoxyl- und anderen Gruppen.

Abgesehen von der Unwahrscheinlichkeit, die einer solchen Ausnahmestellung innewohnt, sprechen auch die Resultate der vorstehenden Arbeit gegen Hinsbergs Erklärungsversuch. Der Umstand, daß die von Kötz untersuchten Disulfone nur mit Formaldehyd reagieren könnten, läßt sich ohne weiteres durch sterische Verhältnisse erklären. Wenn ein Aldehyd, $R_1.CHO$, wie z. B. der Formaldehyd[2]) mit einem Disulfon, $CH_2(SO_2R)_2$, reagiert, sollte die Verbindung $R_1CH[CH(SO_2R)_2]_2$ entstehen. In dieser Verbindung steht R_1 zu den acht Sulfonylsauerstoffatomen in kritischer Position, während das Kohlenstoffatom des Formaldehyds nur in der Stellung 1:4 steht. Der letztere ist also sterisch weniger beeinflußt. Auch die angeführte Reaktionsunfähigkeit der Disulfone mit salpetriger Säure und Diazobenzolchlorid wird wahrscheinlich in räumlichen Verhältnissen ihre Erklärung finden.

Ein Beispiel dafür, daß Anhäufungen von Materie auch in andern Stellungen als 1:5 und 1:6 zu den Sulfonylsauerstoffatomen erhebliche sterische Hinderung bereiten können, ist wahrscheinlich die oftmals angeführte Reaktionsunfähigkeit des Phenylbenzylsulfons, $C_6H_5SO_2CH_2C_6H_5$[3]), und noch ein besseres: Nach Tröger und Wunderlich[4]) sind die arylsulfonierten Acetonitrile, RSO_2CH_2CN, außergewöhnlich reaktionsfähig, während die arylsulfonierten Propionitrile, $RSO_2CH(CH_3)CN$, ganz indifferent sind.[5])

---

[1]) Dies. Journ. [2] **85**, 350 (1912); Kötz, Ber. **33**, 1127 (1900).

[2]) Kötz, Ber. **33**, 1122 (1900). Über eine etwa andersartige Reaktion der Sulfonessigsäureester $\left[\text{Bildung von } (HOCH_2)_2C<\begin{matrix}SO_2OC_2H_5\\COOC_2H_5\end{matrix}\right]$ siehe Harzer, Inaugural-Dissertation Hildesheim 1904, S. 45 u. 60.

[3]) Vgl. Anm. 2, S. 245.

[4]) Dies. Journ. [2] **101**, 157 (1920).

[5]) Der Einfluß des chemischen Charakters der in Frage kommenden Gruppe kann natürlich auch ausschlaggebend sein. Vgl. Tröger und Nolte, dies. Journ. [2] **101**, 136 (1920).

Eine Stütze für die Annahme, daß die sterische Umlagerung bei den α-Sulfondifettsäuren nur über die Enolform $-CR:S\begin{matrix}OH\\O\end{matrix}.CHR-$ vor sich geht, gibt auch die von Franchimont[1]) gefundene Beständigkeit der aktiven Sulfonpropionsäure, $HO.CO.CH(CH_3).SO_2OH$. Sogar bei 6 stündigem Erhitzen von Lösungen der freien Säure oder der neutralen Salze auf 100° wurde eine Racemisation nicht erreicht, während eine Lösung von einem Mol Säure in vier Molen Kaliumcarbonat zur Hälfte racemisiert wurde. Der wesentlichste Unterschied zwischen dieser Verbindung und den α-Sulfondifettsäuren liegt darin, daß die Sulfonylgruppe SO_2 an eine Hydroxylgruppe, anstatt an Kohlenstoff gebunden ist. Die Bildung einer Enolform von der Formel $HOCOC\begin{matrix}CH_3\\SO(OH)_2\end{matrix}$ muß durch die schon vorhandene Hydroxylgruppe erschwert oder verhindert werden. Nur durch einen Überschuß von Alkali und hohe Temperatur wird diese Schwierigkeit überwunden. Wenn auch theoretisch noch andere Wege für eine Racemisation, ebenso wie bei den α-Sulfondifettsäuren, offen stehen, so bestimmt doch nur jene eine Möglichkeit die Racemisationsgeschwindigkeit.

Vorstehende Arbeit ist hauptsächlich in dem Chem. Institut der Universität zu Lund, teilweise auch im Chem. Laboratorium der Technischen Schule zu Örebro ausgeführt worden.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, hier meinem früheren Chef, dem Präfekten des Chem. Instituts der Universität Lund, Herrn Professor Dr. L. Smith, meine ehrerbietige und aufrichtige Dankbarkeit zu bezeugen sowohl für seinen freundlichen Rat, wie für das Wohlwollen, mit dem er immer wieder das neuerdings auch für die Durchführung meiner Arbeit ausgerüstete Institut mir zur Verfügung stellte. Ferner danke ich dem Rektor der Technischen Schule zu Örebro, Dr. W. Abenius, dafür, daß er mir Arbeitsmöglichkeit im Chem. Laboratorium seiner Schule bereitet hat.

Gleichzeitig spreche ich dem Herausgeber dieses Journals meinen Dank für die Hilfe aus, die er mir in redaktioneller und sprachlicher Beziehung gewährte.

[1]) Rec. des Trav. Ch. des Pays-Bas **39**, 689 (1920).

Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Marburg.

Über Anilido-flavone.

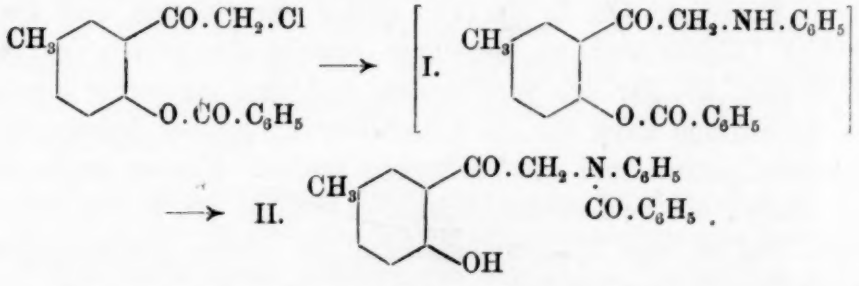
Von

K. v. Auwers und **O. Jordan.**

(Eingegangen am 16. Januar 1924.)

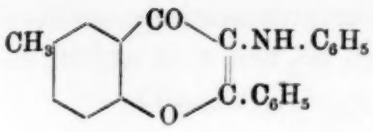
Bei der Einwirkung von Anilin auf eine Lösung des Benzoesäureesters vom o-Chloraceto-p-kresol in siedendem Toluol erhielten Auwers und K. Müller[1]) neben dem N-Benzoat des o-Phenylglycyl-p-kresols einen intensiv gelb gefärbten Körper vom Schmp. 133°. Ähnliche Substanzen entstanden bei Anwendung von o- und p-Toluidin. Die Aufgabe, die Natur dieser Körper aufzuklären, wurde damals zurückgestellt; über ihre nunmehr erfolgte Lösung wird im folgenden berichtet.

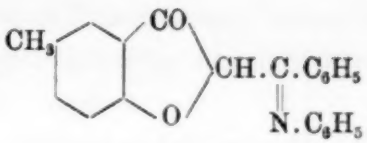
Das erwähnte N-Benzoyl-derivat (II) stellt das normale Produkt der Reaktion dar, denn es entsteht nach bekannten Analogien aus dem zunächst gebildeten O-Ester (I) durch Wanderung eines Säurerestes:

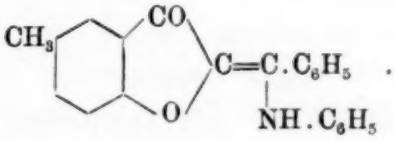


Für die gefärbte Verbindung kamen in erster Linie die Formeln III und IV in Betracht; auch V war nicht ausgeschlossen:

[1]) Ann. Chem. **364**, 168 (1909); Dissert., Greifswald 1909, S. 30.

III. 

IV. 

V. 

Von diesen Formeln scheidet Nr. IV aus, da eine derartige Substanz weniger beständig gegen Säuren sein müßte, als die Verbindung tatsächlich ist. Auch die Bildung eines farblosen, verhältnismäßig schwer verseifbaren Benzoyl-derivates läßt sich mit jener Formel kaum in Einklang bringen. Versuche, den Körper IV synthetisch aus 2-Benzoyl-5-methylcumaranon und Anilin zu gewinnen, schlugen fehl, da der Säurerest in Form von Benzanilid austrat.

Das Schema V wird durch den Verlauf der Aufspaltung, die der gelbe Körper unter dem Einfluß von Alkali erleidet s. unten), widerlegt. So bleibt nur Formel III übrig, die deshalb allein den folgenden Betrachtungen zugrunde gelegt wird.

Nach dieser Auffassung entsteht die Verbindung, ebenso wie das N-Benzoat II, aus dem unbeständigen O-Ester I, der sich entweder in das N-Derivat umlagern, oder unter Wasserabspaltung in ein Anilido-flavon übergehen kann. Welche Reaktion überwiegt, wird von den Versuchsbedingungen und von der Natur der reagierenden Substanzen abhängen. In ersterer Beziehung wurde festgestellt, daß mit steigender Temperatur die Menge des gebildeten Flavonderivates zunimmt. Arbeitet man in siedendem Benzol statt Toluol, oder erwärmt man die toluolische Lösung nicht über 100°, so tritt die Bildung des Flavons völlig zurück, während sie bei der Temperatur des siedenden Xylols weitaus überwiegt. Daraus folgt, daß bei niedrigeren Temperaturen die Wanderung des Säurerestes schneller verläuft als die Wasserabspaltung; bei höheren Temperaturen ist das Verhältnis umgekehrt, und bei mittleren ist die Geschwindigkeit beider Vorgänge etwa gleich groß.

Dies ist verständlich, wenn man die — tatsächlich erweisbare (s. unten) — Annahme macht, daß die Bildung des

Flavons aus dem O-Ester nicht nur theoretisch, sondern auch praktisch ein umkehrbarer Prozeß ist, und man auf das Schema

$$\text{O-Ester} \rightleftarrows \text{Flavon} + \text{Wasser}$$

das Massenwirkungsgesetz anwendet. Es ist dann

$$\frac{c_{\text{Ester}}}{c_{\text{Flavon}} \times c_{\text{Wasser}}} = k,$$

wobei die Konstante k für jede Temperatur einen bestimmten Wert besitzen muß. Bei Temperaturen, die erheblich über 100° liegen, wird das entstehende Wasser praktisch fast ganz aus der Lösung verschwinden, da es verdampft und sich im Kühler ansammelt. Damit k seinen für die betreffende Temperatur geltenden Wert behält, muß mehr O-Ester in Flavon umgewandelt werden, das Gleichgewicht der Reaktion wird also weitgehend nach rechts verlegt werden.

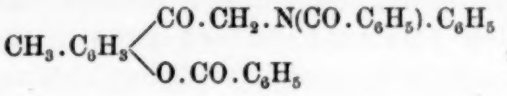
Flavonbildung kann ferner nur dann eintreten, wenn die Beweglichkeit des wandernden Acyls gegenüber der Geschwindigkeit der Wasserabspaltung nicht zu groß ist. Dem entspricht, daß bei der Kondensation von Anilin mit dem Acetat des o-Chloraceto-p-kresols kein Flavon erhalten wurde, da das leichte Acetyl erfahrungsgemäß rascher wandert als das schwere Benzoyl. Umgekehrt lieferte der Anissäureester des Chloraceto-kresols unter den gleichen Bedingungen lediglich ein Flavonderivat.

Daß der gelbe Körper in seinem Molekül eine Imidogruppe enthält, geht aus seiner Fähigkeit hervor, Acylderivate zu bilden, die nur durch längeres Kochen mit alkoholischer Lauge verseift werden, den Säurerest also vermutlich an Stickstoff gebunden enthalten. Diese Substanzen sind farblos. Wider Erwarten ließ sich dagegen der Körper auf keine Weise alkylieren, denn die mit Jodmethyl, Allylbromid und Benzylchlorid angestellten Versuche lieferten das Ausgangsmaterial unverändert zurück.

Ein Alkylderivat konnte auch nicht erhalten werden, als man das o-Chloraceto-p-kresol-benzoat statt mit Anilin mit Monomethylanilin kondensierte, denn die Reaktion blieb in diesem Falle bei der Bildung des primären Reaktionsproduktes

$$CH_3.C_6H_3\begin{cases}CO.CH_2.N(CH_3).C_6H_5\\O.CO.C_6H_5\end{cases}$$

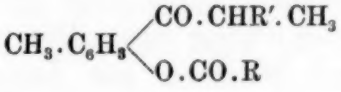
stehen. Ebenso gelang es nicht, das Dibenzoat,



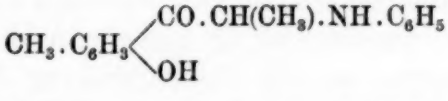
durch Abspaltung von Wasser in das bei der Benzoylierung des gelben Körpers entstehende N-Benzoat überzuführen.

Auch der Versuch, das o-Phenylglycyl-p-kresol durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat in ein dem gelben Körper entsprechendes Chromon-derivat zu verwandeln, hatte nicht den gewünschten Erfolg, da hierbei lediglich die Diacetylverbindung des Ausgangsmaterials entstand.

Dagegen ist es bei der für den gelben Körper angenommenen Struktur selbstverständlich, daß aus O-Acetylderivaten von der Form



und aromatischen Basen keine entsprechenden Verbindungen gebildet werden können. So lieferten das Benzoat und das Anisoat des o-[α-Brompropio]-p-kresols mit Anilin keine Spur eines gelben Kondensationsproduktes, während die Verbindung



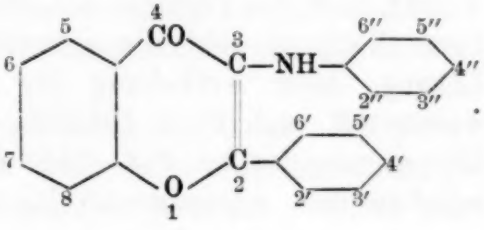
aus dem freien Brompropio-kresol ohne Schwierigkeit entstand.

Ein Vergleich des als 6-Methyl-3-anilido-flavon[1]) angesprochenen Körpers mit den bisher bekannten Flavonen ergibt folgendes:

Wie die einfachen Flavone reagiert der gelbe Körper trotz der vorhandenen Carbonylgruppe weder mit Semicarbazid, noch mit Hydroxylamin, noch mit Phenylhydrazin; auch mehr-

---

[1]) Die Bezifferung erfolgt nach dem Schema:



stündiges Kochen mit der letztgenannten Base war ohne Einfluß; Zusatz von Chlorzink führte zur Verharzung.

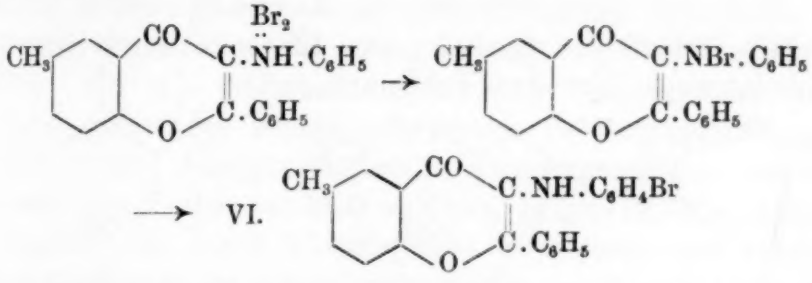
Die meisten Flavone lösen sich farblos, aber mit violettblauer Fluorescenz in konzentrierter Schwefelsäure; bei einzelnen ist jedoch die Lösung gelb gefärbt und zeigt grüne Fluorescenz. Diesen schließt sich das Anilidoflavon an, denn seine schwefelsaure Lösung sieht orangegelb aus und fluoresciert lebhaft grün; Krystalle der Verbindung färben sich mit Schwefelsäure dunkelorange.

Wie die Chromone haben auch die Flavone basische Eigenschaften und bilden salzartige Anlagerungsprodukte von geringer Beständigkeit. Das gleiche Verhalten zeigt der gelbe Körper, denn eine alkoholische Aufschlämmung von ihm wird durch Zutropfen starker Salzsäure intensiv orange gefärbt, und in vollkommen trockenem Äther fällt trockener Chlorwasserstoff ein zinnoberrotes Pulver aus. Die Substanz gibt schon beim Absaugen und Waschen mit Äther einen Teil ihres Chlorwasserstoffes ab und verliert den Rest, auch bei raschem Erhitzen, schon unter 100° unter Rückbildung des ursprünglichen Körpers. Soweit man unter diesen Umständen Analysen einen Wert beilegen kann, sprechen die erhaltenen Zahlen dafür, daß nur 1 Mol. Chlorwasserstoff angelagert wird. Die lebhafte Farbe läßt vermuten, daß die Substanz kein Ammonium-, sondern ein Oxoniumsalz oder ein lockeres Additionsprodukt ist.

Da die Flavone an die Doppelbindung des Pyronringes Brom anlagern können, wurde das Anilidoderivat auch nach dieser Richtung hin untersucht. Läßt man zu einer Lösung des gelben Körpers in kaltem Schwefelkohlenstoff die äquimolekulare Menge Brom tropfen, so scheidet sich ein dunkelbraunes Öl aus, das beim Kratzen zu einem dunkelroten Pulver erstarrt. Frisch dargestellt, schmilzt die Substanz bei 80—85°; schon bei kurzem Liegen an der Luft spaltet sie Bromwasserstoff ab, und der Schmelzpunkt steigt allmählich auf etwa 150°. Kocht man das Gemisch von Schwefelkohlenstoff und Bromid kurze Zeit, so geht die ausgeschiedene Substanz wieder in Lösung, unter Aufhellung der Flüssigkeit entweicht Bromwasserstoff und beim Erkalten fällt ein lebhaft goldgelber Körper aus, der bei 153—154° schmilzt und in seinen Eigenschaften dem Ausgangsmaterial ähnelt. Da die gleiche Sub-

stanz aus dem Benzoat des o-Chloraceto-p-kresols und p-Bromanilin gewonnen werden kann, liegt in ihr das 5-Methyl-3-[p-bromanilido]-flavon (VI) vor.

Schon die Bromide der einfachsten Chromone sind wenig beständige Verbindungen; noch weniger haltbar sind die Abkömmlinge der 2,3-Dialkylchromone, und die Flavon-dibromide, die in 2-Stellung durch ein Phenyl belastet sind, zeichnen sich durch besondere Unbeständigkeit aus. Im Anilido-flavon befindet sich sowohl in 2-, wie in 3-Stellung ein schwerer oder umfangreicher Substituent. Es ist daher zu vermuten, daß diese Verbindung überhaupt nicht fähig ist, Brom an die Doppelbindung anzulagern, sondern daß das aufgenommene Brom zunächst vom Stickstoffatom locker gebunden wird. Alsdann erfolgt unter Abspaltung von Bromwasserstoff der Eintritt des Broms in die Imidogruppe, und die so entstandene Substanz lagert sich schließlich nach bekannten Analogien in das Endprodukt um:



Unmittelbar wird das p-Bromanilido-derivat erhalten, wenn man zur heißen alkoholischen Lösung des gelben Körpers 1 Molg. Brom tropfen läßt. Fügt man dagegen zu einer kalten alkoholischen Aufschlämmung der Substanz überschüssiges Brom — bis zu $3^1/_2$ Molg. —, so löst sich unter starker Erwärmung und Entfärbung alles auf und beim Erkalten krystallisiert Tribromanilin aus. Das andere Spaltprodukt, das 3-Oxy-6-methyl-flavonol, konnte nicht nachgewiesen werden, vermutlich weil es unter dem oxydierenden Einfluß des Broms und der Einwirkung des Bromwasserstoffs weitgehende Veränderungen erlitten hatte.

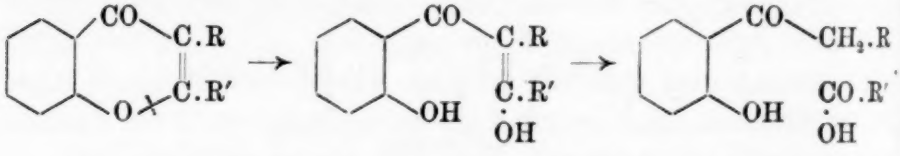
Da durch die besprochenen Tatsachen die für den gelben Körper angenommene Formel zwar recht wahrscheinlich gemacht, aber noch nicht einwandfrei bewiesen worden war,

wurde versucht, die Verbindung schrittweise abzubauen und auf diesem Wege ihre Struktur zu ermitteln.

Simonis und Lehmann[1]) haben Chromone durch einstündiges Kochen mit verdünntem wäßrigen Alkali gespaltet. Dieses Verfahren versagt bei dem Anilido-flavon, denn nach 6 stündigem Kochen mit 5 prozent. Natronlauge wurde es unverändert zurückgewonnen, und ebensowenig wurde es von 10 prozent. Lauge angegriffen.

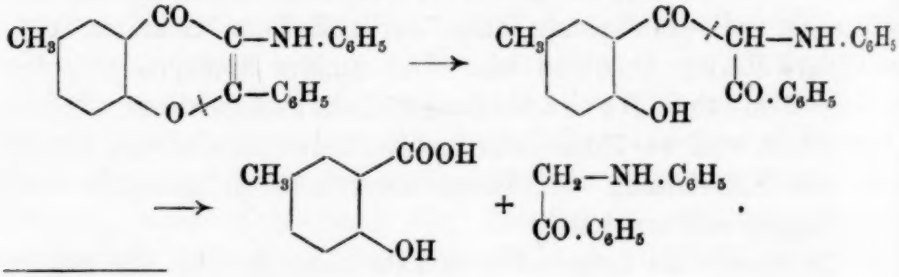
Dagegen erwies es sich als überraschend empfindlich gegen Natriumalkoholat. Als beim ersten Versuch die Substanz $2^1/_2$ Stunden mit einer alkoholischen Äthylatlösung auf dem Wasserbade erhitzt wurde, färbte sich die anfangs rote Flüssigkeit allmählich gelbbraun, Natriumsalze schieden sich in reichlicher Menge aus, und der Geruch nach Isonitril trat auf. Bei der Destillation mit Wasserdampf ging zuerst viel Anilin über; dann folgte in geringer Menge ein farbloses, krystallinisches Produkt, das roh bei 87—91° schmolz.

Nach den Beobachtungen von Heywang und v. Kostanecki[2]) verläuft die Spaltung von Flavonen durch Natriumalkoholat nach folgendem Schema:



Unter Umständen kann das schließlich entstandene Oxyketon weiter zu einer Salicylsäure abgebaut werden.

Wir vermuteten daher anfangs in dem festen Spaltungsprodukt das bei 92° schmelzende ω-Anilido-acetophenon, das sich folgendermaßen gebildet haben konnte:



[1]) Ber. 47, 692 (1914).
[2]) Ber. 35, 2889 (1902).

Hierzu stimmte auch, daß nach der Wasserdampfdestillation im Kolben ein Gemisch von Benzoesäure und p-Kresotinsäure zurückgeblieben war.

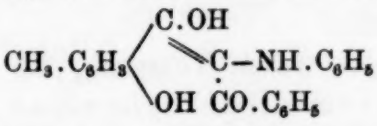
Der Vergleich mit einer nach den Angaben von Möhlau[1]) dargestellten Probe von ω-Anilido-acetophenon ergab jedoch, daß die oben erwähnte Substanz mit dieser Verbindung nicht identisch war. Auch stellte sich heraus, daß das Anilido-acetophenon durch Natriumäthylat schon in ganz kurzer Zeit völlig zersetzt wird, wobei Benzoesäure und Anilin entstehen.

Auf eine Aufklärung der Natur des Produktes vom Schmp. 87—91° mußte der geringen Menge wegen verzichtet werden, zumal es nicht einheitlich zu sein schien.

Auch bei einem zweiten Versuch, bei dem der gelbe Körper nur $^3/_4$ Stunden mit der Äthylatlösung erhitzt wurde, ging die Spaltung zu weit, denn die nachweisbaren Bruchstücke waren Anilin, Benzoesäure, p-Kresotinsäure und Benzanilid, von denen das letztere vermutlich sekundär gebildet worden war.

Nunmehr ließ man die Anilidoverbindung 30 Stunden bei Zimmertemperatur in einer Lösung von Natriumäthylat stehen. Bei der Aufarbeitung der, wie immer, stark nach Isonitril riechenden Flüssigkeit wurden beträchtliche Mengen unveränderten Ausgangsmaterials zurückgewonnen; daneben aber war das N-Benzoat des o-Phenylglycyl-p-kresols (II) entstanden, das durch Schmelzpunkt, Mischprobe und sonstige Eigenschaften sicher identifiziert wurde.

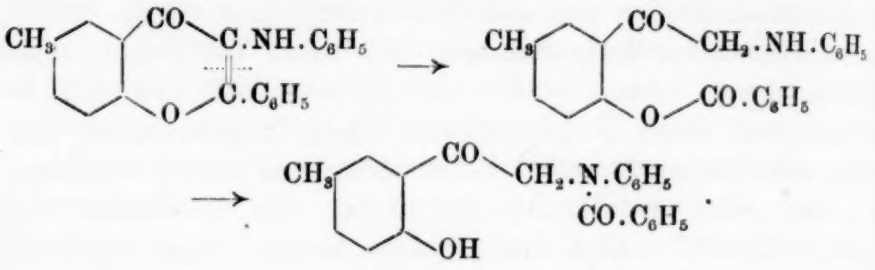
Für das Auftreten dieses Körpers bieten sich zwei Erklärungen. Erstens wäre es denkbar, daß in der üblichen Weise der Pyronring neben dem Sauerstoffatom gesprengt wird, und darauf in dem entstandenen Keton der Benzoesäurerest unter dem Einfluß des Alkalis vom Kohlenstoff zum Stickstoff wandert. Diese Loslösung vom Kohlenstoff könnte zumal dann leicht erfolgen, wenn das Diketon die Enolform:



annimmt, da saure Reste an doppelt gebundenen Kohlenstoffatomen loser zu haften pflegen als an einfach gebundenen.

[1]) Ber. 15, 2466 (1882).

Zweitens besteht die Möglichkeit, daß die Aufspaltung des Pyronrings an der Stelle der Doppelbindung erfolgt, und der zunächst entstehende O-Ester sich in normaler Weise sofort in das N-Benzoat umlagert:



Dieser Vorgang würde die Umkehr des Bildungsprozesses vom gelben Körper darstellen.

Um festzustellen, ob die im ersten Falle angenommene Verschiebung eines Benzoyls vom Kohlenstoff zum Stickstoff tatsächlich stattfinden kann, wollten wir das Anilido-dibenzoyl-methan:

$$C_6H_5.CO.\underset{\displaystyle NH.C_6H_5}{CH}.CO.C_6H_5\ ,$$

auf seine Umlagerungsfähigkeit prüfen, mußten jedoch davon absehen, da uns die Darstellung dieses Körpers nicht in erwünschter Weise gelang. Wieland und Bloch[1]) erhielten ihn aus Anilin und Dibenzoyl-diazomethan, $C_6H_5.CO.CN_2.CO.C_6H_5$, das sie unter bestimmten Bedingungen bei der Einwirkung nitroser Gase auf Dibenzoylmethan in einer Ausbeute von 15—20 % gewannen.[2]) Letztere Reaktion scheint aber von Zufälligkeiten abzuhängen, denn mehrere Versuche, bei denen die genaue Vorschrift[3]) der genannten Autoren nach Möglichkeit eingehalten wurde, lieferten uns regelmäßig bis zu 90 % der Bisnitrosoverbindung des Dibenzoylmethans, aber nur so wenig des Diazoderivates, daß auf dessen weitere Verarbeitung verzichtet werden mußte.

Ebenso erfolglos waren Versuche, die Anilidoverbindung aus dem Monobrom-dibenzoylmethan, $C_6H_5.CO.CHBr.CO.C_6H_5$, und Anilin zu gewinnen, denn aus den mehr oder

[1]) Ber. 37, 2528 (1904). [2]) A. a. O., S. 2526.
[3]) A. a. O., S. 1530.

weniger stark verschmierten Reaktionsprodukten ließ sich keine einheitliche Substanz isolieren.

Von weiteren Versuchen glaubten wir Abstand nehmen zu dürfen, da nach unserem Dafürhalten die zweite Erklärung des Spaltungsvorgangs die größere Wahrscheinlichkeit für sich hat. Vor allem schließen wir dies aus der geringen Beständigkeit des gelben Körpers gegen Jodwasserstoffsäure. Während die bisher bekannten Flavonderivate gegen diese Säure so unempfindlich sind, daß v. Kostanecki mit ihrer Hilfe sogar in vielen Fällen den Ringschluß herbeiführen konnte, wird das Anilido-flavon durch kochende Jodwasserstoffsäure unter Bildung von Anilin, Benzoesäure und harzigen Substanzen völlig zersetzt. Es liegt kein Grund vor anzunehmen, daß die in 3-Stellung befindliche Anilidogruppe den Zusammenhalt des Ringes zwischen dem Sauerstoff und dem benachbarten 2-Kohlenstoffatom beeinträchtigen könnte, dagegen ist es verständlich, daß der basische Rest, der in den anderen Flavonen fehlt, die Doppelbindung schwächt, und die Jodwasserstoffsäure daher an dieser Stelle den Ring zu öffnen vermag. An der gleichen Stelle wird demnach auch die alkoholische Lauge angreifen können, was nicht ausschließt, daß unter ihrem Einfluß daneben auch der Ring am Sauerstoffatom geöffnet wird.

Es war noch zu prüfen, ob diese Auffassung des Spaltungsprozesses auch das Auftreten der Verbindungen zu erklären vermag, die bei der Behandlung des gelben Körpers mit heißem Natriumäthylat erhalten wurden. Zu diesem Zweck wurde die Beständigkeit folgender Verbindungen untersucht: ω-Anilido-acetophenon, dessen Benzoyl-derivat, o-Phenyl-glycyl-p-kresol, dessen N-Benzoyl-derivat und — allerdings nur flüchtig — o-[α-Anilido-propio]-p-kresol:

$$CH_3.C_6H_3\begin{cases}CO.CH(CH_3).NH.C_6H_5\\OH\end{cases}.$$

Schon Möhlau, der Entdecker des Anilido-acetophenons, gibt an, daß starke Säuren und konzentrierte Laugen in der Wärme den Körper unter Bildung von Anilin und Isonitril zerstören. Ein Kontrollversuch, bei dem die Sub-

stanz $^1/_2$ Stunde mit alkoholischem Natriumäthylat gekocht wurde, lieferte die gleichen Produkte und Benzoesäure.

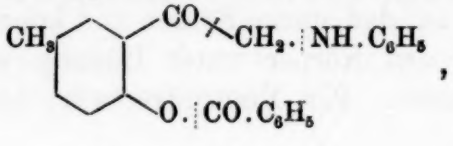
Wie locker der Anilinrest gebunden ist, geht daraus hervor, daß bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf eine Lösung des Anilido-acetophenons in kaltem Eisessig glatt das Osazon des Phenyl-glyoxals, $C_6H_5.C(:N.NH.C_6H_5).CH:N.NH.C_6H_5$, entstand.

Etwas beständiger ist das Benzoyl-derivat des Anilido-acetophenons, denn die Stammsubstanz wurde bei Zimmertemperatur binnen 24 Stunden fast völlig abgebaut, das Benzoat dagegen nur zum Teil. In der Hitze wurde es jedoch auch ziemlich rasch zersetzt.

Als noch wesentlich haltbarer erwies sich das o-Phenyl-glycyl-p-kresol, das erst bei etwa $^3/_4$ stündigem Kochen mit Natriumäthylatlösung weitgehend zerlegt wurde. Sein N-Benzoat wurde unter den gleichen Bedingungen fast gar nicht angegriffen. Dagegen zerfiel das o-Anilido-propio-p-kresol rasch in Anilin, p-Kresotinsäure und andere, nicht näher untersuchte Produkte.

Diese Unterschiede in der Zersetzungsgeschwindigkeit der einzelnen Anilidoketone scheinen weniger durch ihre Struktur, als durch ihre verschiedene Löslichkeit in dem spaltenden Medium bedingt zu sein. Denn das Anilido-acetophenon und sein Benzoat, desgleichen das Natriumsalz des Anilido-propio-kresols lösen sich leicht in der Flüssigkeit und werden dementsprechend rasch gespaltet; das Natriumsalz des N-Benzoates vom Phenyl-glycyl-p-kresol ist dagegen in einer Lösung von Natriumäthylat in absolutem Alkohol nahezu unlöslich und wird daher schwerer angegriffen.

Wesentlich für unsere Zwecke ist die Tatsache, daß alle diese Substanzen durch alkoholisches Alkali mehr oder weniger leicht zersetzt werden, und daß dabei regelmäßig auch Isonitril auftritt, ganz wie es bei der Spaltung des gelben Körpers beobachtet wurde. Beim Kochen des Anilido-flavons mit Natriumäthylatlösung entsteht daher aller Wahrscheinlichkeit nach in der Hauptsache zunächst der Körper:

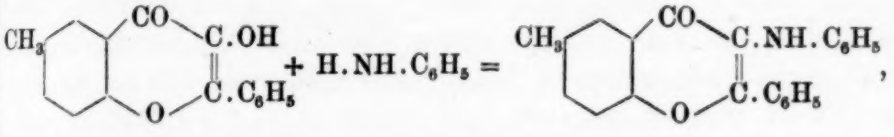


,

der jedoch sofort in der durch die punktierten Linien angedeuteten Weise in p-Kresotinsäure, Methylalkohol, Benzoesäure und Anilin zerfällt; die letzteren beiden vereinigen sich zum Teil zu Benzanilid. Der Methylalkohol konnte seiner geringen Menge wegen nicht nachgewiesen werden; die anderen Substanzen wurden mit Sicherheit festgestellt.

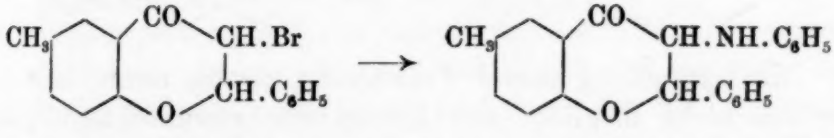
Obwohl nach den mitgeteilten Tatsachen kein Zweifel mehr daran sein konnte, daß der gelbe Körper die von vornherein als wahrscheinlich angenommene Konstitution eines 6-Methyl-3-anilido-flavons besitzt, haben wir uns bemüht, die Formel noch durch irgendeine andersartige Synthese der Verbindung zu beweisen, indessen ohne Erfolg. Über die Einzelheiten dieser Versuche wird in der Dissertation[1]) des einen von uns berichtet; hier mögen einige kurze Andeutungen genügen.

Bei Versuchen, das 6-Methyl-flavonol mit Anilin zu kondensieren:



wurde das Ausgangsmaterial regelmäßig unverändert zurückerhalten. Ebensowenig ließ sich ein glatter Austausch des Hydroxyls im Flavonol durch Chlor erzielen.

Die von vornherein geringe Hoffnung, in dem 6-Methyl-3-brom-flavanon das Brom gegen den Anilinrest austauschen zu können und so zu einem Anilido-flavanon zu gelangen, das dann dehydriert werden sollte:



erfüllte sich gleichfalls nicht, da bei vorsichtiger Behandlung mit Anilin keine Umsetzung eintrat, bei stärkerer aber, wie erwartet, unter Abspaltung von Bromwasserstoff das entsprechende Flavon entstand.

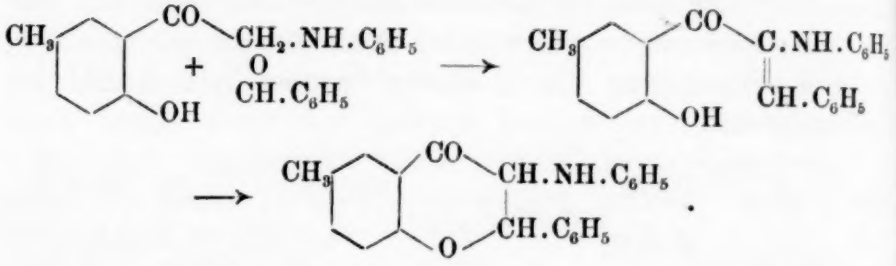
Ebenso scheiterten Versuche, von einem 3,3-Dibrom-methyl-flavanon durch energische Einwirkung von Anilin direkt

[1]) Marburg 1922.

zum Anilido-flavon zu gelangen, denn die Einführung eines zweiten Bromatoms stieß auf Schwierigkeiten, und das schließlich erhaltene Dibromderivat reagierte mit Anilin nicht in der gewünschten Weise.

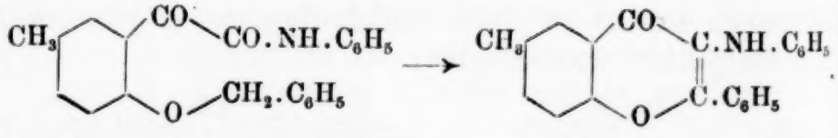
Synthesen, wie sie v. Kostanecki und Simonis zur Darstellung bestimmter Flavone ausgeführt haben, kamen nicht in Betracht, da hierzu Kochen mit Jodwasserstoffsäure oder Alkali erforderlich gewesen wäre, und das Anilido-flavon diese Operationen nicht aushielt.

Weiter wurde versucht, das o-Phenyl-glycyl-p-kresol mit Benzaldehyd zu kondensieren und das erwartete Produkt durch starke Salzsäure in ein Anilido-flavanon überzuführen:



Trotz zahlreicher Versuche gelang es jedoch nicht, bei der ersten Phase dieser Reaktionsfolge ein einheitliches Produkt zu erhalten.

Endlich bemühte man sich noch, einen Körper von der Formel VII zu gewinnen und aus diesem Wasser abzuspalten:

VII. 

Die Darstellung dieser Verbindung gelang zwar, aber es war uns nicht möglich, aus ihr in der gewünschten Weise Wasser abzuspalten, und schließlich zwang uns Materialmangel zur Einstellung dieser Versuche.

Einige Substanzen, die bei diesen verschiedenen Versuchsreihen zum ersten Male dargestellt wurden, sind im experimentellen Teil beschrieben.

Unsere letzte Aufgabe bestand darin, festzustellen, in welchem Umfange die besprochene, vorläufig einzige Methode zur Darstellung von Anilido-flavonen an-

wendbar ist; gleichzeitig konnten dabei Erfahrungen über die hervorstechendste äußere Eigentümlichkeit dieser neuen Körpergruppe, ihre Farbe, gesammelt werden.

Schon K. Müller[1]) hat gefunden, daß sich der Benzoesäureester des o-Chloraceto-p-kresols mit o- und p-Toluidin in gleicher Weise umsetzt wie mit Anilin, d. h. es entstehen auch in diesen Fällen neben den farblosen N-Benzoaten der monocyclischen Reaktionsprodukte intensiv gelb gefärbte Toluidoflavone. Wir können hinzufügen, daß auch das m-Toluidin entsprechend reagiert. Versuche mit Derivaten des Hydrochinons zeigten ferner, daß auch das as. m-Xylidin und p-Anisidin sich den genannten Basen anschließen, während bei der Verwendung von Pseudocumidin höchstens Spuren eines Flavonderivates erhalten wurden. Ähnliches ergab sich für die Umsetzung des Chloraceto-kresol-benzoats mit p-Nitranilin, bei der gleichfalls, wenn überhaupt, nur sehr geringe Mengen eines Flavons entstanden. Genau konnte der Sachverhalt nicht festgestellt werden, da die Substanzmenge zu den hierfür erforderlichen Versuchen nicht ausreichte. Von β-Naphtylamin wurde der Benzoesäureester des Chloraceto-kresols zum größten Teil verseift; daneben bildeten sich Harze, die sicher kein Flavonderivat enthielten.

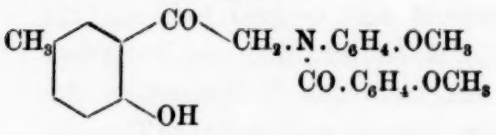
Man kann aus diesen Versuchen den Schluß ziehen, daß die Bildung von Arylamino-flavonen im allgemeinen nur mit Anilin und seinen nächsten Homologen, sowie solchen Anilinderivaten, die in ihrem Charakter der Stammsubstanz nahestehen, einigermaßen glatt verlaufen wird.

Daß die Flavonbildung ausbleibt, wenn man, statt mit Benzoesäureestern, mit den entsprechenden Acetaten arbeitet, wurde bereits gesagt. Wieweit der Ersatz des Benzoyls durch die Reste anderer aromatischer Säuren den Reaktionsverlauf beeinflußt, haben wir nicht systematisch untersucht; nur wurde festgestellt, daß die Anissäureester sich ähnlich wie die Benzoylderivate verhalten. Besonders sei erwähnt, daß auch bei diesen Verbindungen die Temperatur die Umsetzung wesentlich beeinflußt, denn beispielsweise entstand aus dem Anissäureester des o-Chloraceto-p-kresols und p-Anisidin in

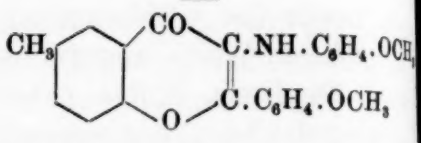
[1]) Dissert., S. 31.

mäßiger Wärme fast ausschließlich das Wanderungsprodukt VIII, während bei der Siedetemperatur des Xylols überwiegend das Flavon IX gebildet wurde:

VIII.



IX.



Außer p-Kresol wurden auch Phenol und die Monomethyläther des Hydrochinons und Resorcins, sämtlich in Form der Chloraceto-derivate ihrer Benzoesäureester, für die Versuche herangezogen. Aus dem Phenol-derivat wurde ohne Schwierigkeit das einfachste 3-Anilido-flavon erhalten. In der Reihe des Hydrochinons verlief die Reaktion besonders glatt; Wanderungsprodukte traten überhaupt nicht auf, und die Ausbeute an Flavon-derivat war mitunter weit höher als in den anderen Fällen. Dagegen ergaben sich in der Reihe des Resorcins Schwierigkeiten, denn es entstanden zwar regelmäßig Substanzen von Flavoncharakter, jedoch war es nicht möglich, aus den stark verharzten Produkten die einzelnen Verbindungen in reinem Zustand herauszuarbeiten.

Aus der Gesamtheit unserer Versuche ergibt sich, daß diese Methode zur Gewinnung von Anilido-flavonen zwar in vielen Fällen brauchbar ist, nicht selten aber versagt, so daß man sich zweckmäßigerweise jeweils zunächst durch einen Vorversuch über ihre Anwendbarkeit unterrichtet. Ein großer Mangel des Verfahrens liegt in den geringen Ausbeuten, die es in der Regel liefert, denn infolge der unvermeidlichen Nebenreaktionen erhält man im Durchschnitt meist nur etwa 10% an Flavon. Eine Ausbeute von 20% ist eine Seltenheit, und nur bei den Hydrochinon-derivaten stieg sie bis auf 45% der Theorie.

Die Farbe der Arylamino-flavone wechselt vom blassen Gelb bis zum kräftigen Orangerot; nähere Angaben findet man im experimentellen Teil.

Experimenteller Teil.

Kondensation des o-Chloraceto-p-kresyl-benzoats mit Anilin.

a) In Benzol. 5 g Ester[1]) (1 Molg.) und 3,3 g Anilin (2 Molg.) in 25 ccm Benzol wurden auf dem Wasserbad gekocht, bis die Abscheidung fester Produkte beendet war, was 11—12 Stunden dauerte. Das Filtrat vom ausgeschiedenen salzsauren Anilin hinterließ nach dem Verdunsten eine braune Schmiere, aus der sich beim Verreiben mit Methylalkohol eine hellgelbe, feste Masse gewinnen ließ. Dieses Rohprodukt bestand aus farblosen Platten, denen wenige gelbe Nadeln beigemengt waren. Man löste es in heißem Alkohol, versetzte reichlich mit Natronlauge und goß in viel Wasser. Dabei fiel das vorhandene Anilido-flavon (0,15 g) aus; Salzsäure fällte aus dem Filtrat nahezu reines N-Benzoat des o-Phenylglycyl-p-kresols, das nach einmaligem Umkrystallisieren den richtigen Schmp. 172° besaß. Die Ausbeute betrug etwa 3,5 g.

b) In Xylol. 10 g Ester und 6,6 g Anilin in 50 ccm Xylol kochte man etwa 3 Stunden im Ölbad und arbeitete dann in der oben beschriebenen Weise auf. Der krystallinische Teil des Reaktionsproduktes bestand fast ausschließlich aus dem Anilido-flavon. Ausbeute: 2,5 g = 22% der Theorie.

Zur Erzielung dieser Ausbeute ist es durchaus erforderlich, daß die Lösung dauernd in lebhaftem Sieden gehalten wird.

6-Methyl-3-anilido-flavon (III).

Lange, goldgelbe Nadeln aus Ligroin. Schmp.: 133—134°. Leicht löslich in Äther und Eisessig, mäßig in Alkohol und Ligroin, schwer in Petroläther.

0,2040 g gaben 0,6028 g CO_2 und 0,0995 g H_2O.
0,1500 g „ 6,1 ccm N bei 22° und 755 mm.

Berechnet für $C_{22}H_{17}O_2N$:		Gefunden:
C	80,7	80,6 %
H	5,2	5,5 „
N	4,3	4,6 „ .

[1]) Auwers und K. Müller, Ann. Chem. **364**, 167 (1908).

Salzsaures Salz. In eine Lösung von 0,2 g des Flavons in 15 ccm absolutem Äther leitete man unter Eiskühlung bis zur Sättigung Chlorwasserstoff ein. Die anfangs hellgelbe Lösung färbte sich dabei tief orangerot und ließ nach kurzer Zeit ein feinkrystallinisches rotes Pulver fallen.

Zur Analyse gab man die mit Äther gewaschene Substanz direkt vom Filter in Wasser, sammelte die sofort abgeschiedenen Flocken von Anilido-flavon auf einem gewogenen Filter, trocknete bei 60° und titrierte im Filtrat die abgespaltete Salzsäure mit n/10-Natronlauge.

0,1558 g zurückgebildetes Anilido-flavon hatten die 3,93 ccm n/10-NaOH entsprechende Menge Salzsäure = 0,0144 g abgegeben.

Berechnet für $C_{22}H_{17}O_2N.HCl$:		Gefunden:
HCl	10,0	8,4 %.

Der Unterschied rührt daher, daß das äußerst unbeständige Salz schon während des Auswaschens mit Äther Chlorwasserstoff abzugeben begann.

Acetylderivat. 0,4 g Anilido-flavon wurden mit 3 ccm Essigsäureanhydrid und 2 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Eingießen in Wasser fiel ein weißer Körper aus, den man aus Alkohol umkrystallisierte.

Winzige Nädelchen vom Schmp. 165—167°. Leicht löslich in Chloroform, schwer in Methyl- und Äthylalkohol. Löst sich in konzentrierter Schwefelsäure orangefarbig mit grünlicher Fluorescenz. Wird durch $^1/_2$ stündiges Kochen mit 12 prozent. Alkali verseift.

0,1090 g gaben 0,3101 g CO_2 und 0,0515 g H_2O.

Berechnet für $C_{24}H_{19}O_3N$:		Gefunden:
C	78,0	77,6 %
H	5,2	5,3 „ .

Benzoylderivat. Man erwärmte äquimolekulare Mengen von Flavon und Benzoylchlorid eine Stunde im Ölbad auf 160°, verrieb das erkaltete Reaktionsprodukt mit Methylalkohol und krystallisierte das abgeschiedene Pulver aus Alkohol um.

Derbe, fast farblose, glänzende Nadeln, die bei 154—155° schmelzen. Leicht löslich in Chloroform, etwas weniger in Eisessig und Benzol, schwer in Äther und kaltem Alkohol.

0,1944 g gaben 5,8 ccm N bei 13,5° und 742 mm.

Berechnet für $C_{29}H_{21}O_3N$:	Gefunden:
N 3,2	3,4 %.

Einwirkung von Brom. Das in eiskaltem Schwefelkohlenstoff erhaltene Produkt wurde wegen seiner Unbeständigkeit (s. allg. Teil) nicht analysiert.

Der aus heißer Schwefelkohlenstofflösung erhaltene Körper wurde aus Alkohol oder Benzin umkrystallisiert. Goldgelbe, verfilzte Nädelchen vom Schmp. 154°. Dieselbe Substanz entstand, als der Benzoesäureester des o-Chloraceto-p-kresols in einer Lösung von gleichen Teilen Toluol und Xylol mit der zweifach molekularen Menge p-Bromanilin gekocht und das Reaktionsgemisch in der üblichen Weise aufgearbeitet wurde. Die Verbindung ist demnach das 6-Methyl-3-[p-bromanilido]-flavon (VI).

0,1475 g verbrauchten 3,59 ccm n/10-$AgNO_3$.

Berechnet für $C_{22}H_{16}O_2NBr$:	Gefunden:
Br 19,7	19,5 %.

Über die Einwirkung von Brom auf das Anilido-flavon in Gegenwart von Alkohol ist bereits im allgemeinen Teil das Nötige gesagt worden; das in der Kälte entstehende Tribromanilin wurde an seinem Schmp. 119° und den sonstigen Eigenschaften erkannt und überdies analysiert.

Spaltung durch Alkali. Von den verschiedenen Spaltungsversuchen sei hier nur der wichtigste, der in der Kälte ausgeführt wurde, etwas näher beschrieben.

0,5 g Methyl-anilido-flavon wurden zunächst eine Stunde mit verdünnter Natronlauge gekocht, um jede Spur etwa beigemengten N-Benzoats vom o-Phenylglycyl-p-kresol zu entfernen. Dann überließ man die Substanz bei einer Temperatur von 20—25° etwa 30 Stunden der Einwirkung einer möglichst konzentrierten absolut-alkoholischen Lösung von Natriumäthylat. Die tiefrote, nach Isonitril riechende Lösung ließ beim Verdünnen mit Wasser unverändertes Ausgangsmaterial fallen, das zunächst etwas verschmiert war, nach einmaligem Umkrystallisieren aber den richtigen Schmp. 133° zeigte. Seine Menge betrug 0,3 g.

Beim Ansäuern des alkalischen Filtrates schieden sich weiße Flocken ab, die roh bei 168—170°, einmal aus Alkohol

umkrystallisiert, scharf bei 172,5° schmolzen und sich auch durch die Mischprobe als das oben erwähnte N-Benzoat erwiesen. Die Ausbeute betrug etwa 0,15 g.

Spaltung durch Jodwasserstoffsäure. Als 0,8 g Substanz mit 8 ccm Jodwasserstoffsäure vom spez. Gew. 1,7 erwärmt wurden, trat bald eine zinnoberrote Farbe auf; nach kurzer Zeit ging das Flavon in Lösung, jedoch begann sich gleichzeitig ein dunkles Öl abzuscheiden. Sobald nach etwa 3 Stdn. die Flüssigkeit wieder heller geworden war, ließ man erkalten, wobei das Öl erstarrte und aus der Lösung dunkel gefärbte Krystalle ausfielen. Man filtrierte ab, behandelte mit Soda und säuerte wieder an. Die sich ausscheidenden farblosen Blättchen wurden als Benzoesäure erkannt. Das ursprüngliche Filtrat gab nach Zusatz von überschüssigem Alkali an Äther reichliche Mengen Anilin ab.

Einwirkung von Natriumäthylat auf Verbindungen vom Typus $R.CO.CH_2.NH.C_6H_5$.

a) Als eine Lösung von ω-Anilido-acetophenon in starkem alkoholischen Natriumäthylat 24 Stunden bei etwa 20° stand, schied sich ein weißes Natriumsalz ab und die Flüssigkeit roch nach Isonitril. Bei der Wasserdampfdestillation ging Anilin über; aus dem Rückstand im Kolben wurde beim Ansäuern Benzoesäure erhalten.

b) Bei einem zweiten Versuch konnte man nach halbstündigem Kochen die gleichen Reaktionsprodukte isolieren.

c) Das Benzoylderivat des Anilido-acetophenons blieb 30 Stunden mit Natriumäthylatlösung bei Zimmertemperatur stehen. Beim Eingießen in Wasser schieden sich etwa 75% des Ausgangsmaterials wieder unverändert ab. Dem Filtrat wurde durch Äther etwas Anilin entzogen; nach dem Ansäuern erhielt man kleine Mengen von Benzoesäure.

d) Ähnlich verlief ein Versuch, bei dem $^1/_2$ Stunde erwärmt wurde.

e) Als zu einer konzentrierten absolut-alkoholischen Lösung von 0,5 g o-Phenylglycyl-p-kresol in der Wärme 20 ccm einer starken Äthylatlösung gegeben wurden, schied sich sofort das Natriumsalz des Phenols aus, und erst nach etwa $^3/_4$ stündigem Erhitzen trat ein mäßiger Isonitrilgeruch auf. Nach

dem Eingießen in Wasser wurde die geringe Menge des gebildeten Anilins mit Äther ausgeschüttelt; beim Ansäuern der wäßrigen Flüssigkeit fiel der allergrößte Teil des Ausgangsmaterials etwas verschmiert wieder aus; durch Soda konnte aus diesem Produkt nur eine ganz geringe Menge einer Säure ausgezogen werden.

f) Bei einem ähnlichen Versuch mit dem N-Benzoat des Phenylglycyl-kresols wurde fast genau die angewandte Menge des Ausgangskörpers unverändert zurückgewonnen.

Im Anschluß an diese Versuche sei noch über die Spaltung des ω-Anilido-acetophenons durch Phenylhydrazin berichtet.

Die erste Beobachtung wurde an einer Lösung der beiden Körper in Eisessig gemacht, die auf 1 Mol des Ketons etwas mehr als 1 Mol Phenylhydrazin enthielt und 15 Stunden bei Zimmertemperatur stehen blieb. Das Reaktionsprodukt hatte sich dabei in gelben Flocken abgeschieden.

In schönen, stahlglänzenden, gelben Nadeln erhielt man dieselbe Substanz, als man zu einer essigsauren Lösung von Phenylhydrazin eine Auflösung des Ketons in etwa 80 prozent. Alkohol gab und über Nacht stehen ließ.

Die Analyse ergab, daß das bekannte Osazon des Phenylglyoxals vorlag.

0,1002 g gaben 0,2811 g CO_2 und 0,0569 g H_2O.

Berechnet für $C_{20}H_{18}N_4$:		Gefunden:
C	76,4	76,5 %
H	5,8	6,4 „ .

Den Schmelzpunkt fanden wir, wie Bender[1]), bei 148°; Müller und v. Pechmann[2]), sowie Laubmann[3]) geben 152° an. Mit Eisenchlorid gibt der Körper eine tiefrote Färbung.

Homologe und Substitutionsprodukte des 6-Methyl-3-anilido-flavons.

Die Darstellung aller dieser Verbindungen geschah durch Kochen der Komponenten: Ester des o-Chloraceto-p-kresols

[1]) Ber. 21, 2496 (1888).
[2]) Ber. 22, 2558 (1889).
[3]) Ann. Chem. 243, 247 (1888).

und Base in Xylol oder einer Mischung von 80% Xylol und 20% Toluol. Dieses Gemisch empfiehlt sich besonders, wenn die Reaktionsprodukte zur Verharzung neigen. Aufgearbeitet wurde stets in der bereits beschriebenen Weise, nur wurde die Lösung vor dem Eindunsten meist mit Salzsäure durchgeschüttelt, um etwa unveränderte Base zu entfernen. Zum Umkrystallisieren der Rohprodukte benutzte man in der Regel Alkohol, nötigenfalls unter Zusatz von Tierkohle.

6-Methyl-3-[2″-methyl-anilido]-flavon.[1]) Aus dem Benzoesäureester und o-Toluidin durch 10stündiges Kochen. Wanderungsprodukt war nur in Spuren entstanden. Ausbeute: 15% der Theorie.

Leuchtend goldgelbe Nadeln vom Schmp. 107—108°. Löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit tiefgelber Farbe und grünlicher Fluorescenz.

0,1755 g gaben 6,15 ccm trocknen Stickstoff bei 15,5° u. 746,5 mm.

Berechnet für $C_{23}H_{19}O_2N$:		Gefunden:
N	4,1	4,0%.

6-Methyl-3-[3″-methyl-anilido]-flavon. Aus dem Benzoesäureester und m-Toluidin durch 7stündiges Kochen. Wanderungsprodukt war nicht nachweisbar.

Lebhaft gelbe, glänzende Nadeln vom Schmp. 118—119°.

0,1400 g gaben 5,35 ccm N bei 19° und 746 mm.

Berechnet für $C_{23}H_{19}O_2N$:		Gefunden:
N	4,1	4,3%.

6-Methyl-3-[4″-methyl-anilido]-flavon. Dieser Körper wurde schon früher von Auwers und K. Müller[2]) in toluolischer Lösung gewonnen. Daneben entstand durch Wanderung des Benzoyls das N-Benzoat des o-[p-Tolylglycyl]-p-kresols, das bereits beschrieben wurde.

Das Flavon bildet intensiv gelbe, verfilzte Nadeln und schmilzt bei 149,5°.

0,2088 g gaben 8,2 ccm N bei 21° und 749 mm.

Berechnet für $C_{23}H_{19}O_2N$:		Gefunden:
N	4,1	4,4%.

[1]) K. Müller, Dissert. S. 71.
[2]) A. a. O. S. 172; Dissert. S. 70.

6-Methyl-4′-methoxy-3-anilido-flavon. Aus dem Anissäureester[1]) und Anilin durch 6stündiges Kochen. Wanderungsprodukt entstand nicht. Ausbeute: 12% der Theorie. Goldgelbe, flache Nadeln von starkem Glanz. Schmp.: 151—152°. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist intensiv orangefarbig und fluoresciert grün.

0,1482 g gaben 5,2 ccm trocknen Stickstoff bei 16° und 744,5 mm.

Berechnet für $C_{23}H_{19}O_3N$:		Gefunden:
N	3,9	4,0%.

6-Methyl-4,4″-dimethoxy-3-anilido-flavon (IX). Eine Lösung von Anissäureester des Chloraceto-kresols und von p-Anisidin in Xylol wurde 4 Stunden lebhaft gekocht. In dem Reaktionsgemisch ließ sich kein Wanderungsprodukt nachweisen, jedoch wurde auch das Flavonderivat nur in einer Ausbeute von knapp 5% der Theorie erhalten.

Der Körper tritt in zwei Formen auf: aus Alkohol krystallisierte er in schmalen, langgestreckten, orangegelben Platten mit abgeschrägten Enden, die anfangs nach geringem Erweichen bei 143° schmolzen. Nach einigen Tagen war jedoch der Schmelzpunkt auf 165—166° gestiegen. Auch war die Substanz jetzt in Alkohol und Benzin schwerer löslich als zuvor. Ließ man geschmolzene Proben erstarren und erhitzte von neuem, so wurde in einem Fall wieder der niedrigere Schmelzpunkt gefunden, in den anderen jedoch regelmäßig der höhere. Wegen der schlechten Ausbeuten wurde auf die nähere Erforschung dieser Verhältnisse verzichtet.

0,0971 g gaben 0,2652 g CO_2 und 0,0497 g H_2O.

Berechnet für $C_{29}H_{21}O_4N$:		Gefunden:
C	74,4	74,5%
H	5,5	5,7 „ .

Bei einem zweiten Versuch wurde versehentlich die Lösung von Ester und Base längere Zeit nicht zum Sieden erhitzt. Man goß die Lösung von den ausgeschiedenen festen Massen ab und zog diese mit heißem Alkohol aus. So erhielt man farblose Blättchen vom Schmp. 198—199°, die sich als Anisanisidid erwiesen. Ein Teil des Esters war also lediglich verseift worden.

---

[1]) Auwers, Ber. 43, 2197 (1910).

Das zur Trockne eingedampfte Filtrat lieferte beim Verreiben mit Methylalkohol ein blaßgelbes Produkt, daß sich zum größten Teil in siedendem Alkohol löste. Der sehr geringe orangerote Rückstand schmolz bei 160—161°, bestand also im wesentlichen aus der hochschmelzenden Form des Flavonderivates. Der alkoholische Auszug ließ beim Erkalten farblose, vierseitige Platten ausfallen, die konstant bei 172—173° schmolzen. Da der Körper in Alkali löslich war und durch Säuren unverändert wieder ausgefällt wurde, mußte er das Produkt einer Wanderung, das N-Anisylderivat des o-[p-Methoxy-phenylglycyl]-p-kresols (VIII) darstellen, was durch die Analyse bestätigt wurde.

0,0861 g gaben 0,2251 g CO_2 und 0,0453 g H_2O.

Berechnet für $C_{24}H_{23}O_5N$:		Gefunden:
C	71,1	71,3 %
H	5,7	5,9 „ .

6-Methoxy-3-anilido-flavon und Derivate.

Zur Darstellung des Ausgangsmaterials für die in der Überschrift genannte Verbindung, des Benzoesäureesters vom o-Chloraceto-p-methoxy-phenol, erhitzte man äquimolekulare Mengen von gechlortem Keton und Benzoylchlorid 2 Stunden im Ölbad auf 145°. Höheres Erhitzen ist schädlich, da sich dann ein Teil der Substanz unter Schwarzfärbung zersetzt. Man verreibt das Rohprodukt mit Methylalkohol und krystallisiert es aus dem gleichen Mittel um.

Lange, weiße Nadeln oder flache Prismen vom Schmp. 96—97°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwerer in Methylalkohol und Benzin, sehr schwer in Petroläther.

0,2453 g verbrauchten 7,80 ccm n/10-$AgNO_3$.

Berechnet für $C_{16}H_{13}O_4Cl$:		Gefunden:
Cl	11,6	11,3 %.

Der Ester wurde in der üblichen Weise mit Anilin zum Flavon kondensiert. Wanderungsprodukt entstand nicht daneben. Ausbeute: 17% der Theorie.

Lange, kräftig gelbe Nadeln vom Schmp. 133—134°.

0,1199 g gaben 4,7 ccm N bei 20° und 744 mm.

Berechnet für $C_{22}H_{17}O_3N$:		Gefunden:
N	4,1	4,4 %.

6-Methoxy-3-[2″-methyl-anilido]-flavon. Aus dem Benzoesäureester und o-Toluidin durch 8stündiges Kochen. Ausbeute: 45% der Theorie.

Lebhaft gelbe, glänzende Nadeln vom Schmp. 162,5—163°. Leicht löslich in Äther und Chloroform, schwer in Alkohol und Benzin, fast unlöslich in Petroläther.

0,1336 g gaben 4,9 ccm N bei 20° und 754 mm.

Berechnet für $C_{23}H_{19}O_3N$:		Gefunden:
N	3,9	4,1%.

6-Methoxy-3-[2″,4″-dimethyl-anilido]-flavon. Analog mit as. m-Xylidin durch 6stündiges Erhitzen gewonnen.

Intensiv grünstichig-gelbe Nadeln vom Schmp. 95—96,5°. Der Körper zeigt, namentlich in nicht völlig reinem Zustande, starken Pleochroismus, indem von zwei einander benachbarten Prismenflächen die eine hellgrau, die andere stark grünlichgelb erscheint. Die nähere Untersuchung der Krystalle ergab folgendes:

Krystallsystem: monoklin. Am häufigsten traten an den bis 1 mm langen Krystallen langgestreckte Pinakoidflächen (010) auf. Die Ebene der optischen Achsen liegt senkrecht zur Symmetrieebene. Die Mittellinie des spitzen Winkels der optischen Achsen bildet mit der *c*-Achse einen Winkel von etwa 90°. Die Doppelbrechung ist stark, und zwar positiv. Die maximale Auslöschungsschiefe auf (010) gegen die langgestreckte Kante beträgt im Mittel 13°5′.

0,1398 g gaben 5,05 ccm N bei 21° und 748 mm.

Berechnet für $C_{24}H_{21}O_3N$:		Gefunden:
N	3,8	4,0%.

6-Methoxy-3-[4″-methoxy-anilido]-flavon. Aus dem Benzoesäureester und p-Anisidin durch 5stündiges Kochen. Ausbeute: 10% der Theorie.

Haarfeine, hell orangegelbe Nadeln vom Schmp. 120—121°.

0,1402 g gaben 5,0 ccm N bei 19° und 746 mm.

Berechnet für $C_{23}H_{19}O_4N$:		Gefunden:
N	3,8	4,0%.

Das 6,4′-Dimethoxy-3-anilido-flavon wurde in so geringer Ausbeute erhalten, daß es nicht genauer untersucht werden konnte. Der zu diesem Versuch dienende Anissäure-

ester des o-Chloraceto-p-methoxy-phenols wurde in der üblichen Weise durch einstündiges Erhitzen des gechlorten Ketons mit Anisoylchlorid gewonnen.

Schneeweiße, haarfeine, lange Nadeln aus Methylalkohol oder Benzol. Schmp.: 109,5—110,5°. Schwer löslich in Methyl- und Äthylalkohol, mäßig leicht in Benzol.

0,1347 g verbrauchten 4,0 ccm n/10-$AgNO_3$.

Berechnet für $C_{17}H_{15}O_5Cl$:		Gefunden:
Cl	10,6	10,5 %.

3-Anilido-flavon.

Um dieses einfachste Anilido-flavon zu gewinnen, stellte man zunächst durch 6stündiges Erhitzen von o-Chloracetophenol und Benzoylchlorid auf 150° den Benzoesäureester des o-Chloraceto-phenols dar. Er wurde mehrfach aus Benzin und aus Methylalkohol, anfangs unter Zusatz von Tierkohle, umkrystallisiert und bildete derbe, farblose, glasglänzende Säulen. Der Schmelzpunkt blieb unscharf, denn die Substanz begann bei 75° zu erweichen und schmolz bei 81—82° zusammen. Ausbeute: 60% der Theorie.

0,1259 g verbrauchten 4,45 ccm n/10-$AgNO_3$.

Berechnet für $C_{15}H_{11}O_3Cl$:		Gefunden:
Cl	12,9	12,5 %.

Durch 4stündiges Kochen mit Anilin in xylolischer Lösung wurde der Ester in das Anilido-flavon übergeführt.

Hellgelbe, glänzende Nädelchen vom Schmp. 116°.

0,1458 g gaben 0,4309 g CO_2 und 0,0676 g H_2O.

Berechnet für $C_{21}H_{15}O_2N$:		Gefunden:
C	80,4	80,6 %
H	4,8	5,2 „ .

Verschiedene Verbindungen.

Im folgenden stellen wir kurze Angaben über eine Reihe von Substanzen zusammen, die bei verschiedenen Versuchsreihen gewonnen wurden. Zwar bieten die einzelnen Körper an sich kein Interesse, aber die Kenntnis ihrer Schmelzpunkte und sonstigen Eigenschaften könnte doch gelegentlich von Nutzen sein.

Äthyläther des o-Aceto-p-kresols. Wurde durch Kochen von o-Aceto-p-kresol mit alkoholischer Kalilauge und Jodäthyl auf dem Wasserbade unter Quecksilberverschluß dargestellt. Weiße Nadeln aus Petroläther. Schmp.: 44—45°. In den meisten organischen Mitteln sehr leicht löslich.

0,1874 g gaben 0,5081 g CO_2 und 0,1303 g H_2O.

Berechnet für $C_{11}H_{14}O_2$:		Gefunden:
C	74,1	74,0 %
H	7,9	7,8 „ .

Äthyläther des p-Homosalicylsäure-äthylesters. Aus α-Kresotinsäureäthylester, Bromäthyl und Natriumäthylat im Rohr bei 100°. Farbloses Öl. Siedep.$_{10}$: 143—143,5°.

0,1470 g gaben 0,3735 g CO_2 und 0,1043 g H_2O.

Berechnet für $C_{12}H_{16}O_3$:		Gefunden:
C	69,2	69,3 %
H	7,7	7,9 „ .

o-[N-Methyl-phenylglycyl]-p-kresol, $\overset{4}{C}H_3.C_6H_3(\overset{1}{O}H).\overset{2}{C}O.CH_2.N(CH_3).C_6H_5$.[1]) 5 g o-Chloraceto-p-kresol und 5,8 g Monomethylanilin in 50 g Alkohol wurden 4—5 Stunden auf dem Wasserbade gekocht. Beim Eingießen der schwach rötlich-braunen Flüssigkeit in Wasser schied sich das Reaktionsprodukt zunächst ölig aus, wurde aber rasch fest und konnte aus Methylalkohol umkrystallisiert werden. Die Ausbeute war gut.

Glänzende Blättchen vom Schmp. 87—88°. Leicht löslich in Chloroform, Eisessig und Benzol, mäßig in Äther, ziemlich schwer in Alkohol und Benzin. Wird von Säuren und Laugen aufgenommen.

0,3333 g gaben 16,8 ccm N bei 22° und 752 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{17}O_2N$:		Gefunden:
N	5,5	5,6 %.

Der Benzoesäureester dieser Verbindung wurde nach der Pyridinmethode dargestellt. Schwach gelbliche Nadeln aus Alkohol. Schmp.: 120—121°. Leicht löslich in Äther und Benzol, schwer in Alkohol, sehr schwer in Ligroin. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure sieht citronengelb aus.

---

[1]) K. Müller, Dissert. S. 67.

Der gleiche Körper entstand, als man den Benzoesäureester des Chloraceto-kresols und Methylanilin in Benzol 8 bis 10 Stunden kochte.

0,2010 g gaben 0,5659 g CO_2 und 0,1023 g H_2O.

Berechnet für $C_{23}H_{21}O_3N$:		Gefunden:
C	76,9	76,8 %
H	5,9	5,7 „ .

Anissäureester des o-[α-Brompropio]-p-kresols. Wurde durch 2 stündiges Erhitzen der Komponenten auf 160° gewonnen. Farblose, derbe Prismen aus Methylalkohol. Schmp.: 86,5—87,5°.

0,1327 g verbrauchten 3,55 ccm n/10-$AgNO_3$.

Berechnet für $C_{18}H_{17}O_4Br$:		Gefunden:
Br	21,2	21,4 %.

o-[α-Methyl-phenylglycyl]-p-kresol, $\overset{4}{C}H_3.C_6H_3(\overset{1}{O}H).\overset{2}{C}O.CH(CH_3).NH.C_6H_5$. Eine Lösung von 3 g o-Brompropiokresol und 2,5 g Anilin in 30 ccm Alkohol wurde eine Stunde auf dem Wasserbade gekocht. Beim Abkühlen durch Eis schieden sich hellgelbe Nadeln ab, die aus Alkohol umkrystallisiert wurden. Derbe, fast farblose Nadeln vom Schmp. 96,5—97,5°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Methyl- und Äthylalkohol.

0,1375 g gaben 7,0 ccm N bei 20° und 748 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{17}O_2N$:		Gefunden:
N	5,5	5,7 %.

Anissäureester des 2-Chloraceto-5-methoxy-phenols. Das zugrunde liegende Phenol wurde mit Anissäurechlorid im Ölbad auf 140° erhitzt. Weiße, verfilzte Nadeln vom Schmp. 152,5—153°. Wird am besten aus einem Gemisch von Aceton und Alkohol umkrystallisiert. Schwer löslich in Methyl- und Äthylalkohol sowie Benzin.

0,1840 g verbrauchten 5,5 ccm n/10-$AgNO_3$.

Berechnet für $C_{17}H_{15}O_5Cl$:		Gefunden:
Cl	10,6	10,6 %.

O,N-Diacetyl-o-phenylglycyl-p-kresol. Der Stammkörper wurde $1^1/_2$ Stunden mit Essigsäureanhydrid und Natrium-

acetat auf dem Wasserbade erwärmt. Das Rohprodukt verrieb man mit Methylalkohol und krystallisierte es mehrfach aus Alkohol um. Derbe, glasglänzende Prismen vom Schmp. 123—124°.

0,1702 g gaben 6,65 ccm N bei 18° und 752 mm.

Berechnet für $C_{19}H_{19}O_4N$:		Gefunden:
N	4,3	4,4 %.

N-Acetyl-o-phenylglycyl-p-kresol. Um sicher zu sein, daß die eben beschriebene Substanz tatsächlich ein Derivat des Phenylglycyl-kresols und nicht ein Chromon war, führte man sie durch gelindes Erwärmen mit Natronlauge in das zugehörige N-Monoacetat über, das zum Vergleich auch durch $^1/_2$ stündiges Erhitzen des Phenylglycyl-kresols mit Acetylchlorid bis auf 160° dargestellt wurde.

Farblose, vierseitige Blättchen aus Alkohol. Schmp.: 152—153°.

0,1499 g gaben 6,6 ccm N bei 18° und 752 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{17}O_3N$:		Gefunden:
N	4,9	5,0 %.

Über Thiophenole. VI.

Über Thiophenoläther des Triphenylmethans und die farbvertiefende Wirkung der Alkylmercaptogruppen.

Von

K. Brand und **O. Stallmann.**

(Eingegangen am 1. Februar 1924.)

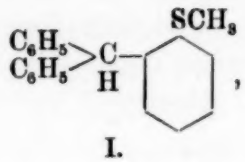
Vor einiger Zeit veröffentlichten wir in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft[1]) eine vorläufige Mitteilung über Thiophenoläther der Triphenylmethanreihe und die farbvertiefende Wirkung der Methylmercaptogruppe. Die damals noch im Gange befindliche eingehende chemische und optische Untersuchung der erhaltenen Verbindungen wurde vor längerer Zeit abgeschlossen, und wir geben jetzt die gewonnenen Ergebnisse in möglichster Kürze wieder.

Der Weg, der uns zu den o-Methylmercapto-triphenyl-carbinolen führte, wurde schon früher beschrieben[1]), wir beschränken uns daher heute auf die Wiedergabe von Ergänzungen und neuen Beobachtungen. o, o′, o″-Trimethyltrimercapto-triphenyl-carbinol (III, H=OH) erhielten wir aus o-Methylmercaptobenzoesäure-methylester und o-Methylmercarpto-phenyl-magnesium-bromid. Es krystallisiert in zwei Formen. Die eine, aus Alkohol, sechsseitige Prismen, schmilzt bei 180°, die andere, rechtwinklige Blättchen aus Benzol und prächtige Oktaeder aus Chloroform — auch aus Äther — schmilzt bei 190°. Beide Formen lassen sich ineinander überführen.

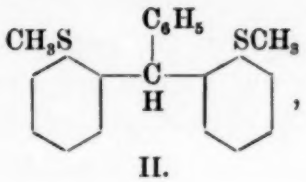
Alle drei o-Methylmercapto-triphenyl-carbinole konnten zu den o-Methylmercapto-triphenyl-methanen reduziert werden (I, II, III), und zwar das o-Methylmercapto-triphenyl-carbinol

[1]) Ber. 54, 1578 (1921); vgl. auch den kurzen Bericht über den Vortrag von K. Brand auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker in Hamburg, Chem.-Ztg. 1922, 554.

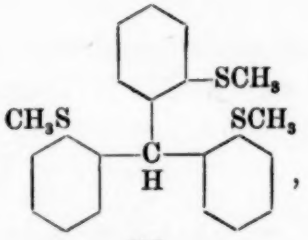
(I, H=OH) mit Zinkstaub und Eisessig, o,o'-Dimethyldimercapto- (II, H=OH) und o,o',o''-Trimethyltrimercapto-triphenyl-carbinol (III, H=OH) mit Alkohol und Chlorwasserstoff nach Kauffmann und Pannwitz[1]), da hier Zinkstaub nur wenig zur Krystallisation neigende Produkte lieferte.



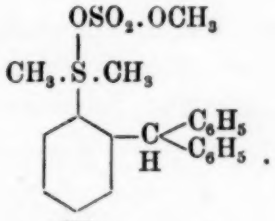
I.



II.



III.



IV.

o-Methylmercapto-triphenyl-methan (I) lagert ein Molekül Dimethylsulfat an. Das aus dem Sulfonium-sulfat (IV) mit Jodkalium gebildete Jodid spaltete sehr schnell Jodmethyl ab und hatte schon nach dem Trocknen 30% seines Jodgehaltes verloren.

Auch die Darstellung der o-Methylmercapto-triphenyl-chlormethane (I, II, III, H=Cl) bot keine nennenswerten Schwierigkeiten; sie entstehen beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in die ätherische Lösung der Carbinole. Bei Bereitung des o,o'-Dimethyldimercapto-triphenyl-chlor-methans (II, H=Cl) mußte die Chlorwasserstoffzufuhr rechtzeitig unterbrochen werden, andernfalls ging das ausgeschiedene Chlorid wieder in Lösung. Diese rote Lösung hinterließ nach dem Entfernen des Äthers einen Rückstand, der beim Behandeln mit Alkohol ein einziges Mal farblose, dünne Tafeln vom Schmp. 158° lieferte. Sie waren chlorfrei und lösten sich im Gegensatz zum Carbinol in Eisessig und in Mineralsäuren mit roter Farbe. Wir hoffen, die Natur der Verbindung, deren Analyse etwa auf die Formel $C_{21}H_{20}OS_2$ (gefunden C 72,3;

[1]) Ber. 45, 766 (1912).

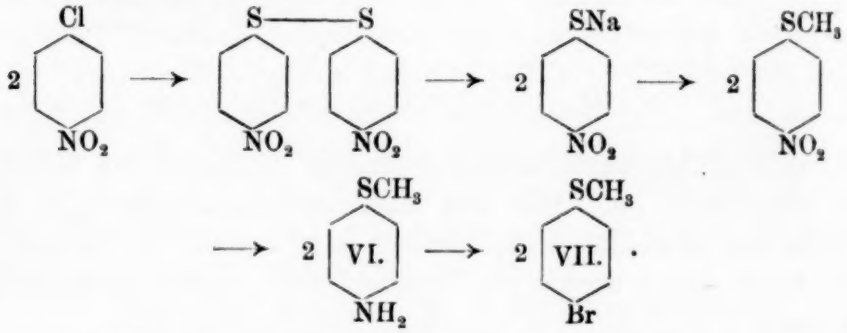
H 5,8; S 17,4%) stimmt, aufklären zu können, sobald wir ihre genauen Bildungsbedingungen ermittelt haben.

Die o-Methylmercapto-triphenyl-carbinole geben mit Eisen-3- und Zinn-4-chlorid grünliche bis schwarze, schmierige Doppelverbindungen, die bisher nicht krystallisierten und sich an der Luft rasch zersetzten.

Gelegentlich der Bereitung des o-Jod-phenyl-methylsulfids haben wir aus diesem mit Kupferbronze nach Ullmann[1]) das o,o'-Dimethyldimercapto-biphenyl (V) dargestellt.

$$\underset{(2)}{CH_3S.C_6H_4}—\underset{V.}{C_6H_4}.\underset{(2')}{SCH_3}.$$

Das für die Herstellung der p-Methylmercapto-triphenyl-carbinole[2]) nötige p-Bromphenyl-methylsulfid (VII) erhielten wir nach folgendem Schema:[3])



p-Amino-phenyl-methylsulfid (VI) ist auch mit überhitztem Wasserdampf schwer flüchtig, aber seine Reindarstellung gelingt auf diesem Wege doch bei einiger Geduld. Bei Überführung des p-Amino-phenyl-methylsulfids (VI) in die entsprechende Bromverbindung (VII) stießen wir auf die gleichen Schwierigkeiten wie bei der o-Verbindung.[4]) Doch schied sich hier beim Zusammengießen der p-Methylmercapto-benzol-diazoniumsulfatlösung mit der Aufschwemmung von Kupfer-1-bromid in Kaliumbromidlösung ein ziegelroter Niederschlag aus, der nach dem Absaugen ausgewaschen und analysiert werden konnte.

---

[1]) Ann. Chem. **332**, 67 (1904).

[2]) Eine andere Darstellungsmethode vgl. Brand u. Vogt, dies. Journ. [2] **107**, 383 (1924).

[3]) Einzelheiten vgl. im experimentellen Teil und in den Gießener Dissertationen von O. Stallmann und Lohr.

[4]) Ber. **54**, 1578 (1921).

Sein Kupfergehalt entspricht der Verbindung $(C_6H_4Br.SCH_3)$. $2CuBr$ (VIII), die dem von Werner und Maiborn[1]) beschriebenen Dimethylsulfid-kupfer-1-chlorid analog zusammengesetzt ist. Mit konzentrierter Salzsäure gibt die rote Doppelverbindung ein öliges Harz, das bei der Destillation mit Wasserdampf reichlich p-Brom-phenyl-methylsulfid (VII) liefert. Analyse und Verhalten des roten Niederschlages machen die von uns in der vorläufigen Mitteilung[2]) ausgesprochene Vermutung wahrscheinlich, daß sich beim Ersatz der Aminogruppe des Amino-phenyl-methylsulfids durch Halogen usw. zunächst Kupferdoppelverbindungen bilden, die erst beim Behandeln mit konzentrierter Salzsäure vollständig in ihre Komponenten gespalten werden.

Entgegen anderer Angaben[3]) lassen sich sowohl das reine p-Jod- als auch das reine p-Brom-phenylmethylsulfid sehr leicht mit Magnesium in Gegenwart von Äther in Reaktion bringen, worauf übrigens schon Gattermann[4]) hingewiesen hat.

p-Methylmercapto-phenyl-magnesium-bromid reagierte, rein äußerlich betrachtet, mit Benzophenon in ganz normaler Weise, aber wider Erwarten lieferte die entstandene Doppelverbindung beim Zersetzen mit Wasser nur wenig p-Methylmercapto-triphenyl-carbinol (XI). Die Ausbeute an Carbinol konnte auch durch Änderung der Versuchsbedingungen nicht verbessert werden. Neben dem gesuchten p-Methylmercapto-triphenyl-carbinol (XI) fanden wir unter den Reaktionsprodukten auch Phenyl-methylsulfid (XII) und p,p'-Dimethyldimercapto-biphenyl.[5])

---

[1]) Z. f. anorg. Chem. **15**, 13 (1897); vgl. auch Pfeiffer, Organische Molekülverbindg. S. 125.

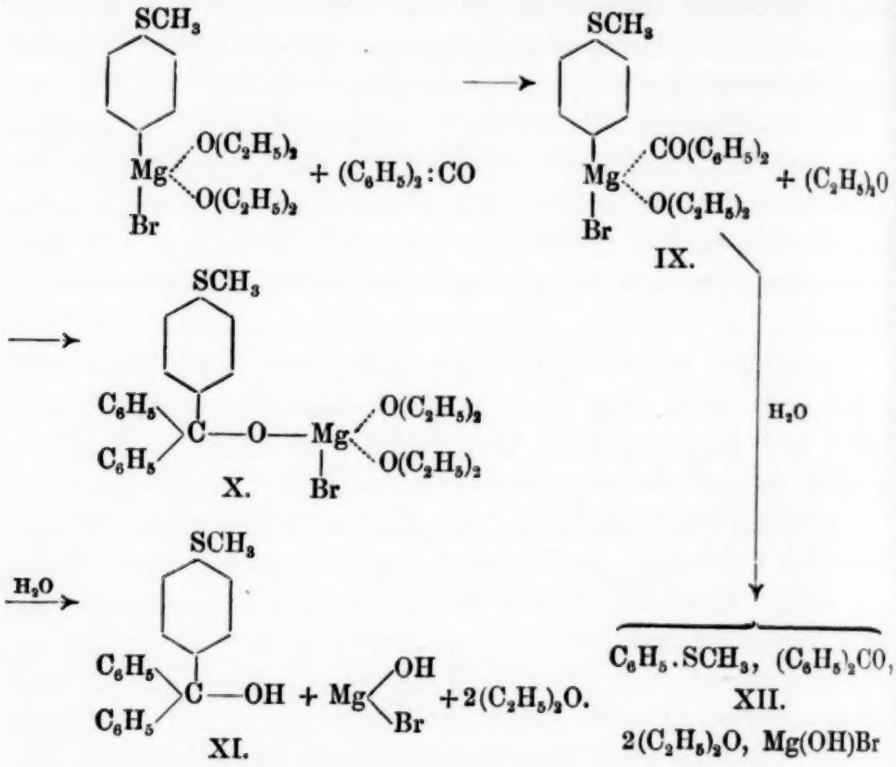
[2]) Ber. **54**, 1573 (1921).

[3]) Th. Zincke u. P. Jörg, Ber. **43**, 3448 (1910).

[4]) Ann. Chem. **393**, 215 (1912).

[5]) Zum Vergleich mit dem auf diesem Wege entstehenden p,p'-Dimethyldimercapto-biphenyl wurde gemeinsam mit Herrn Vogt — vgl. Inaug.-Diss. Gießen 1921 — das p,p'-Dimethyldimercapto-biphenyl durch Erhitzen von 5 g p-Jodphenyl-methylsulfid mit Kupferbronze nach Ullmann auf 150° dargestellt. Die erkaltete Schmelze wurde nach dem Zerkleinern wiederholt mit Toluol ausgekocht und die Lösungen nach dem Abfiltrieren des Kupfers vom Toluol befreit. Aus dem Rückstand wurde das p,p'-Dimethyldimercapto-biphenyl in weißen, glänzenden

Nach den kürzlich von J. Meisenheimer und J. Casper[1] über den Verlauf der Grignardschen Reaktion geäußerten Ansichten sollte sich die Bildung des p-Methylmercapto-triphenyl-carbinols (XI) entsprechend folgendem Schema vollziehen:



Die Neigung des Methylmercapto-phenylrestes, den Platz am Magnesium mit dem am Benzophenon-carbonyl-kohlenstoff zu vertauschen, scheint nicht groß zu sein. Daher findet wahrscheinlich Umlagerung der Verbindung IX in die Verbindung X nur in geringem Umfange statt. Kommt nun die Reaktionsmasse mit Wasser zusammen, so zerfällt Verbindung IX in Phenyl-methylsulfid (XII), Benzophenon, Äther und Magnesium-oxybromid, und Verbindung X in p-Methylmercapto-

---

Blättchen erhalten, die gemäß den Angaben von Obermeyer — Ber. 20, 2932 (1887) — bei 185° schmolzen.

0,1712 g gaben 0,3214 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{14}H_{14}S_2$:		Gefunden:
S	26	25,8 %.

[1]) Ber. 54, 1655 (1921).

triphenyl-carbinol (XI), Äther und Magnesium-oxybromid. In dieser Weise würde die geringe Ausbeute an Carbinol ihre Erklärung finden. Da der größte Teil des Magnesiums mit dem p-Brom-phenyl-methylsulfid in Reaktion tritt, so muß zunächst die Frage noch offen bleiben, ob das unter den Reaktionsprodukten gefundene p,p'-Dimethyldimercapto-biphenyl nur gemäß Gleichung

$$2(1)CH_3S.C_6H_4.Br(4) + Mg = MgBr_2 + \underset{(4)}{CH_3S.C_6H_4}—\underset{(4')}{C_6H_4.SCH_3}$$

oder aber auf eine andere Weise entstanden ist. Vielleicht bietet sich Gelegenheit, die hier obwaltenden Verhältnisse genau zu klären.

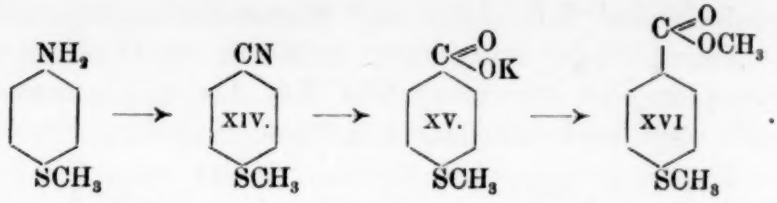
p-Methylmercapto-triphenyl-carbinol (XI) ist inzwischen von A. Bistrzycki und F. Kuba[1]) beschrieben worden und zeigt die von diesen beiden Forschern und auch von W. Vogt[2]) angegebenen Eigenschaften. In Eisessig–Schwefelsäure und –Salzsäure löst es sich, wie wir schon früher mitteilten[3]), mit rotvioletter Farbe.

p,p'-Dimethyldimercapto-triphenyl-carbinol (XIII) erhielten wir aus Benzoesäureester und p-Methylmercapto-phenyl-magnesium-bromid. Trotz rein äußerlich normalen Reaktionsverlaufes war auch hier die Carbinolausbeute mäßig. Die Gründe hierfür sind die gleichen wie beim p-Methylmercapto-triphenyl-carbinol. Das Carbinol zeigt die von W. Vogt[4]) angegebenen Eigenschaften, schmilzt bei 111°, löst sich in Eisessig–Mineralsäure mit blaugrüner Farbe, gibt ein bei 195° schmelzendes Perchlorat — prächtig bronzeschillernde Krystalle — und mit Quecksilber-2- und Zinn-4-chlorid gut krystallisierende Doppelsalze. Von Zinkstaub und Eisessig wird es zum p,p'-Dimethyldimercapto-triphenyl-methan reduziert (XIII, OH=H).

p,p',p''-Trimethyltrimercapto-triphenyl-carbinol (XVII) wurde aus p-Methylmercapto-phenyl-magnesium-bromid und p-Methylmercapto-benzoesäure-methylester (XVI) erhalten. Zu diesem gelangten wir folgendermaßen:

---

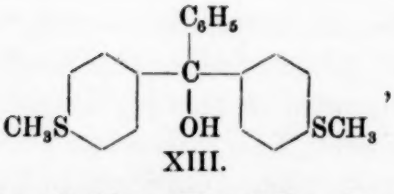
[1]) Helv. chim. Acta 4, 972 (1921); Chem. Zentralbl. 1922, I, 1146.
[2]) W. Vogt, Inaug.-Diss. Gießen.
[3]) Ber. 54, 1578 (1921).
[4]) Inaug.-Diss., Gießen 1921; vgl. auch Brand u. Vogt.



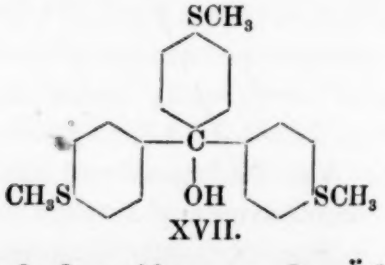
Auch die Ausbeute an diesem Carbinol ließ zu wünschen übrig, vgl. oben. Das bei 128° schmelzende Carbinol färbt sich schon in der Laboratoriumsluft blau und gibt mit Säuren intensiv blauviolette Salze, sogar Eisessig nimmt es mit blauer Farbe auf. Es gibt ein Perchlorat, prachtvoll, goldkäferartig schillernde Säulen vom Schmp. 220°, und Doppelsalze mit Quecksilber-2- und Zinn-4-chlorid. Das Carbinol läßt sich zum entsprechenden Trimethyltrimercapto-triphenyl-methan reduzieren.

Alle drei p-Methylmercapto-triphenyl-carbinole zeigen die von v. Baeyer und seinen Mitarbeitern an den p-Methoxy-triphenyl-carbinolen beobachtete unangenehme Eigenschaft, in nicht ganz reinem Zustande nur schwer zu krystallisieren, wodurch die Ausbeute an reinen Carbinolen wesentlich vermindert wird.

Die Überführung der p-Methylmercapto-triphenyl-carbinole in die entsprechenden Triphenylchlormethane bot keinerlei Schwierigkeiten. p,p′,p″-Trimethyltrimercapto-triphenyl-chlormethan (XVII, OH=Cl) gibt beim Überschichten mit trockenem



XIII.



XVII.

Äther farblose Krystalle, die nach dem Absaugen des Äthers blaue Farbe annehmen, um diese bei erneutem Ätherzusatz wieder zu verlieren und farblos zu werden. Ob hier der Äther eine Umlagerung des farbigen — echten Haloidsalzes — in das farblose — Pseudohaloidsalz — im Sinne von Hantzsch[1]) bewirkt, oder ob für den Farbenumschlag andere Gründe maß-

[1]) Ber. 54, 2573 (1921).

gebend sind, können wir noch nicht sicher entscheiden. Völlig farblos erhielten wir dieses ausgezeichnet krystallisierende Chlorid aus Benzol; so gewonnen, färbt es sich bei Ausschluß von Luft auch nach längerer Zeit nicht.

Versuchsteil.

A. o-Methylmercaptoverbindungen.

o-Methylmercapto-triphenyl-methan (I).

Die siedende Lösung von 2 g o-Methylmercapto-triphenyl-carbinol in 30 ccm Eisessig wurde im Verlaufe von 2 Stunden mit wenig Zinkstaub versetzt, bis eine Probe der Flüssigkeit sich auf Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure nur noch ganz schwach gelblichgrün färbte. Das Filtrat schied beim Erkalten das o-Methylmercapto-triphenylmethan in farblosen derben Tafeln aus, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol wiederum derbe Tafeln vom Schmp. 111° gaben. Die Lösung des o-Methylmercapto-triphenyl-methans in Eisessig nahm, auch wenn ein mehrmals umkrystallisiertes Präparat verwandt wurde, auf Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure nach einigen Sekunden eine gelblichgrüne Farbe an, namentlich beim schwachen Erwärmen. Wir führen diese Erscheinung nicht auf eine Verunreinigung unseres Triphenylmethans durch das entsprechende Carbinol zurück, sondern auf eine Veränderung des o-Methylmercapto-triphenyl-methans unter dem Einfluß der konzentrierten Schwefelsäure, vielleicht unter gleichzeitiger Mitwirkung der Luft.[1]) o-Methylmercapto-triphenyl-methan löst sich leicht in heißem Alkohol, Eisessig und Äther, schwerer in kaltem Alkohol und Eisessig.

0,1281 g gaben 0,3874 g CO_2 und 0,0717 g H_2O.
0,1339 g „ 0,1078 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{20}H_{18}S$:		Gefunden:
C	82,7	82,5 %
H	6,2	6,3 „
S	11,1	11,1 „ .

[1]) Eine ähnliche Beobachtung machten v. Baeyer und Villiger z. B. am Trianisyl-triphenyl-methan, Ber. 35, 3014 (1902); vgl. auch Bistrzycki u. Kuba, Helv. chim. Acta IV. 6, 973 (1921); s. auch die übrigen von uns beschriebenen Methylmercapto-triphenyl-methane.

Einwirkung von Dimethylsulfat auf o-Methylmercapto-triphenyl-methan.

2 g o-Methylmercapto-triphenyl-methan wurden mit etwas mehr als der äquimolekularen Menge Dimethylsulfat ungefähr 3—4 Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt. Eine Probe der Masse löste sich jetzt in Wasser klar auf. Die mit Alkohol versetzte Reaktionsmasse schied beim Verdunsten des Alkohols kleine farblose Blättchen ab, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol, in dem sie sich leicht lösen, bei 163° schmolzen. Auch in Wasser ist die Verbindung leicht löslich. Die Analyse stimmt auf das Sulfonium-methylsulfat der Formel IV.

0,1001 g gaben 0,1142 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{22}H_{24}S_2O_4$:		Gefunden:
S	15,5	15,7 %.

o-Methylmercapto-triphenyl-chlormethan (I, H=Cl).

Die Lösung von 2 g o-Methylmercapto-triphenyl-carbinol in etwa 20 ccm absolutem Äther wurde mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt. Nach kurzer Zeit schied sich das o-Methylmercapto-triphenyl-chlormethan in farblosen Nadeln ab, die nach dem Absaugen und Umkrystallisieren aus Äther bei 126° schmolzen. In Äther ist die Verbindung mäßig löslich; in festem Zustande ist sie beständig, während sie in Lösung, namentlich unter dem Einfluß von Luftfeuchtigkeit, sehr leicht unter Abspaltung von Chlorwasserstoff in das Carbinol zurückverwandelt wird. Konzentrierte Schwefelsäure nimmt den Chlorwasserstoffester unter Entbindung von Chlorwasserstoff mit grüner Farbe auf.

0,1071 g gaben 0,0494 g AgCl und 0,0834 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{20}H_{17}SCl$:		Gefunden:
Cl	10,9	11,4 %
S	9,9	10,7 „ .

Aus der Chloroformlösung des o-Methylmercapto-triphenylchlormethans schied sich auf Zusatz von Eisen-3-chlorid das o-Methylmercapto-triphenyl-carboniumchlorid–Ferrichlorid als dunkelgrüne, fast schwarze, nichtkrystallisierte Masse ab, die sich an der Luft sofort unter Verlust der Farbe zersetzte. Ebenso verhielt sich die entsprechende Zinn-4-chlorid-Doppelverbindung.

o,o'-Dimethyldimercapto-triphenyl-methan (II).

Da die Reduktion des o,o'-Dimethyldimercapto-triphenyl-carbinols mit Zinkstaub und Eisessig ungünstige Ergebnisse hatte, nahmen wir die Reduktion nach H. Kauffmann und P. Pannwitz[1]) vor. In eine Aufschlämmung von 2 g o,o'-Dimethyldimercapto-triphenyl-carbinol[2]) in etwa 25 ccm absoluten Alkohol wurde unter Erwärmen trockener Chlorwasserstoff eingeleitet. Die Lösung färbte sich zunächst grün, dann satt rot und, wenn das Carbinol vollkommen in Lösung gegangen war, was nur kurze Zeit beanspruchte, wurde die Reaktion unterbrochen und ein Teil des Alkohols und der Chlorwasserstoff durch Destillation entfernt. Aus der abgekühlten Flüssigkeit schied sich das o,o'-Dimethyldimercapto-triphenyl-methan in nahezu theoretischer Ausbeute in fast farblosen, gut ausgebildeten Krystallen ab, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 100,5° schmolzen. Die Verbindung löst sich leicht in Äther, sowie in heißem Alkohol und Eisessig, mäßig in kaltem Alkohol und Eisessig. Seine Lösung in Eisessig färbt sich auf Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure schwach rot.

0,1092 g gaben 0,2998 g CO_2 und 0,0575 g H_2O.
0,1075 g „ 0,1502 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{21}H_{20}S_2$:		Gefunden:
C	75,0	74,95 %
H	6,0	5,9 „
S	19,0	19,2 „ .

o,o'-Dimethyldimercapto-triphenyl-chlormethan (II, H=Cl).

In eine Aufschlämmung von 2 g o,o'-Dimethyldimercapto-triphenyl-carbinol in etwa 20 ccm absolutem Äther wurde trockener Chlorwasserstoff eingeleitet. An der Einleitungsstelle bildete sich eine grüne, sofort satt rot werdende Lösung. Nach etwa 20 Minuten war das am Boden des Gefäßes sitzende Carbinol in Lösung gegangen und die Flüssigkeit mit dem flockig ausgeschiedenen Chlorwasserstoffester durchsetzt. Das

[1]) Ber. 45, 766 (1912); vgl. auch H. Kauffmann u. A. Grombach, Ber. 38, 2702 (1905) u. H. Kauffmann u. J. Fritz, Ber. 41, 4423 (1908).

[2]) Brand u. Stallmann, Ber. 54, 1585 (1921). Hier muß es heißen: Mol.-Gew. ber. 352, gef. in siedendem Benzol 373 statt 573.

Einleiten von Chlorwasserstoff wurde jetzt unterbrochen und der Ester möglichst schnell abgesaugt, um die an der Luft sehr rasch erfolgende Zersetzung zu verhindern. So wurde das o,o'-Dimethyldimercapto-triphenyl-chlormethan in vollkommen farblosen, feinen, weichen asbestähnlichen Nädelchen erhalten, die sich bei 100° allmählich zersetzten und bei 104° vollständig geschmolzen waren. Die Lösung des Chlorwasserstoffesters färbt sich auf Zusatz von Mineralsäuren rot und selbst im eingeschlossenen Rohr zersetzt er sich nach einiger Zeit unter Rotfärbung.

0,1125 g gaben 0,0423 g AgCl und 0,1406 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{21}H_{19}S_2Cl$:		Gefunden:
Cl	9,6	9,3 %
S	17,3	17,2 „ .

Auch das o,o'-Dimethyldimercapto-triphenyl-chlormethan gibt, in Chloroform gelöst, mit Eisen-3-chlorid und Zinn-4-chlorid Doppelverbindungen in Form grünlich schwarzer, schmieriger Massen, die nicht zur Krystallisation zu bringen waren und sich an der Luft zersetzten. Die Zinn-4-chloridverbindung färbte sich schon unter Chloroform infolge Zersetzung rot.

o,o',o''-Trimethyltrimercapto-triphenyl-carbinol (III, H=OH).

Der für die Bereitung dieses Carbinols nötige o-Methylmercapto-benzoesäure-methylester wurde nach den Angaben von P. Friedländer[1]) folgendermaßen erhalten. 50 g technische Thiosalicylsäure, $HS.C_6H_4.COOH$, wurden mit etwa 300 ccm Methylalkohol am Rückflußkühler gekocht und in die Lösung trockener Chlorwasserstoff eingeleitet. Nach etwa 3 Stunden war der größte Teil der Säure in Lösung gegangen. Die Hauptmenge des Alkohols wurde abdestilliert und der o-Mercaptobenzoesäure-methylester mit Wasserdampf übergetrieben. Das erhaltene farblose Öl wurde in verdünnter Natronlauge gelöst und mit Dimethylsulfat in bekannter Weise methyliert. Der o-Methylmercapto-benzoesäure-methylester schied sich in kleinen

[1]) Ann. Chem. **351**, 390 ff. (1907).

weißen Nädelchen aus, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den von P. Friedländer angegebenen Schmp. 168° zeigten.

In die mit Eis gekühlte Lösung aus 11 g o-Bromphenylmethylsulfid und 1,4 g Magnesiumspänen in etwa 30 ccm Äther wurde vorsichtig eine Lösung von 5 g o-Methylmercapto-benzoesäure-methylester in Äther getropft. Es trat sofort Reaktion ein und die sich grünlichgelb färbende Flüssigkeit schied eine zähe gelbliche Masse aus, die nach mehrstündigem Stehen bei 0° erstarrte. Sie wurde erst vorsichtig mit Eisstückchen und dann mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt und schließlich einige Zeit mit Wasserdampf behandelt. Die im Kolben verbliebene feste Masse wurde abgesaugt, getrocknet und in Benzol gelöst. Diese Lösung schied beim Stehen das o, o′, o″-Trimethyltrimercapto-triphenyl-carbinol in farblosen, rechtwinkligen Blättchen ab, die bei 190° schmolzen. Aus Alkohol krystallisiert das Carbinol in sechsseitigen Prismen vom Schmp. 180° und aus Chloroform bei dessen Verdunsten in prächtigen Oktaedern vom Schmp. 190°. Durch Umkrystallisieren des aus Alkohol erhaltenen, bei 180° schmelzenden Carbinols aus Benzol wurde die bei 190° schmelzende Form erhalten, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol wieder bei 180° schmolz.

In Äther, kaltem Eisessig und Alkohol ist das Carbinol sehr schwer löslich, schwer löst es sich in heißem Alkohol und kaltem Benzol, mäßig in heißem Eisessig und heißem Benzol, leicht dagegen in Chloroform. Die Lösung des Carbinols in Eisessig nimmt beim Erwärmen grüne Farbe an, die beim Abkühlen wieder verschwindet. Eisessig–Schwefelsäure löst das Carbinol mit tief- und sattgrüner Farbe, ebenso Eisessig–Salzsäure.

0,128 g gaben (bei 190° schmelzend aus Benzol) 0,3122 g CO_2, 0,063 g H_2O = C 66,5, H 5,5 %.

Aus Alkohol umkrystallisiert bei 180° schmelzend:

0,1372 g gaben 0,3336 g CO_2, 0,0646 g H_2O = C 66,3, H 5,3 %.
0,0931 g „ 0,1652 g $BaSO_4$ = 24,4 % S.

Berechnet für $C_{22}H_{22}OS_3$: C 66,3, H 5,5, S 24,1 %.

Die Ausbeute an Carbinol betrug etwa 5 g.

o,o′,o″-Trimethyltrimercapto-triphenyl-methan (III).

2 g o,o′,o″-Trimethyltrimercapto-triphenyl-carbinol wurden mit etwa 40 ccm Alkohol überschichtet und trockener Chlorwasserstoff in die erwärmte Flüssigkeit eingeleitet. Diese wurde zuerst grün, dann rot und nach einiger Zeit war das Carbinol vollständig in Lösung gegangen. Nach dem Abdampfen eines Teils des Alkohols und des Chlorwasserstoffs schied die Lösung beim Erkalten das Trimethyltrimercapto-triphenyl-methan in ganz kleinen Krystallen aus, die auch nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol keinen scharfen Schmelzpunkt zeigten. Sie sinterten bei 165° langsam zusammen und waren erst bei 176° zu einer farblosen Flüssigkeit zusammengeschmolzen. In heißem Alkohol und Eisessig löst sich das Trimethyltrimercapto-triphenyl-methan leicht, in kaltem Alkohol und Eisessig mäßig. Die Lösung in Eisessig färbt sich auf Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure ganz schwach gelblichgrün.

0,1109 g gaben 0,2806 g CO_2 und 0,0549 g H_2O.
0,1138 g „ 0,2088 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{22}H_{22}S_3$:		Gefunden:
C	69,1	69,0 %
H	5,8	5,5 „
S	25,1	25,2 „ .

o,o′,o″-Trimethyltrimercapto-triphenyl-chlormethan (III, H=Cl).

Eine Lösung von o, o′, o″-Trimethyltrimercapto-triphenylcarbinol in möglichst wenig Chloroform wurde mit getrocknetem Chlorwasserstoff behandelt, wobei sie eine satte, tiefgrüne Farbe annahm. Nach einer halben Stunde wurde die Lösung mit dem doppelten Volumen absolutem Äther versetzt und der fast quantitativ abgeschiedene Chlorwasserstoffester abgesaugt. Das grün gefärbte Rohprodukt wurde zur Reinigung in möglichst wenig trockenem Benzol gelöst und die Lösung mit dem dreifachen Volumen absolutem Äther versetzt. Aus dieser Mischung krystallisiert der Chlorwasserstoffester in völlig farblosen kleinen Stäbchen aus, die sich bei 135° langsam dunkel färbten und bei 140° zu einer roten Flüssigkeit zusammenschmolzen, welche sich unter lebhafter Gasentwicklung

stark aufblähte. o,o′,o″-Trimethyltrimercapto-triphenyl-chlormethan löst sich leicht in Chloroform, schwer in Äther und in Ligroin.

0,1062 g gaben 0,0365 g AgCl und 0,1804 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{22}H_{21}S_3Cl$:		Gefunden:
Cl	8,5	8,5 %
S	23,1	23,4 „ .

Gegen Eisen-3-chlorid und Zinn-4-chlorid verhält sich das o,o′,o″-Trimethyltrimercapto-triphenyl-chlormethan genau so wie sein um eine Methylmercaptogruppe ärmeres Analogon.

o,o′-Dimethyldimercapto-biphenyl (V).

5 g o-Jodphenylmethylsulfid[1]) wurden mit 5 g Kupferbronze C im offenen Rundkolben auf dem Sandbade unter ständigem Umrühren erhitzt. Bei 200° begann die Reaktion, die Temperatur stieg auf 250°, schließlich erstarrte die ganze Masse und nach wenigen Minuten war die Umsetzung beendet. Die erkaltete Masse wurde mit siedendem Benzol ausgezogen, und aus dem Filtrat schied sich das o,o′-Dimethyldimercaptobiphenyl ab. Die Verbindung krystallisiert ausgezeichnet aus heißem Alkohol in Form farbloser, federartiger Krystalle, die bei 158,5° schmolzen. In heißem Benzol und Alkohol ist die Biphenylverbindung mäßig, in kaltem Alkohol sehr schwer löslich. Die Ausbeute betrug 2 g an reiner Verbindung.

0,0995 g gaben 0,2498 g CO_2 und 0,051 g H_2O.
0,1128 g „ 0,2156 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{14}H_{14}S_2$:		Gefunden:
C	68,3	68,5 %
H	5,7	5,7 „
S	26	26,25 „ .

B. p-Methylmercaptoverbindungen.

p-Aminophenyl-methylsulfid.

Die Verbindung wurde schon von Zincke und Jörg[2]) beschrieben, von uns aber auf einem etwas anderen Wege erhalten.

---

[1]) Vgl. auch Th. Zincke u. G. Siebert, Ber. 48, 1242 (1915).
[2]) Ber. 44, 620 (1911).

50 g fein gepulvertes p-Nitrophenyl-methylsulfid wurden mit etwa 100 ccm Alkohol und einer Lösung von 5—6 g Kupferchlorid in etwa 100 ccm Wasser überschichtet und mit 80 g Eisenpulver und 150 ccm konzentrierter Salzsäure, die abwechselnd in kleinen Mengen nach und nach zugegeben wurden, bei ungefähr 60° gut durchgeschüttelt. In $1^1/_2$ Stunden war die Reduktion beendet. Durch die mit Natronlauge alkalisch gemachte Flüssigkeit wurde Wasserdampf geleitet, der das Amin nur langsam mit sich führte. Erst in $1^1/_2$ Tagen war die Destillation beendet. Das Destillat wurde ausgeäthert, der Ätherauszug nach dem Trocknen mit Natriumsulfat vom Äther befreit und der Rückstand im Vakuum destilliert. Das p-Aminophenyl-methylsulfid stellt in reinem Zustande ein stark lichtbrechendes, farbloses Öl dar, welches die von Zincke und Jörg beschriebenen Eigenschaften zeigt. Die Ausbeute betrug etwa 75%.

$$d^{24,3^\circ} = 1{,}1390\,, \quad n_D^{24,3^\circ} = 1{,}6381\,, \quad M_D = 43{,}89\,.$$

p-Bromphenyl-methylsulfid (VII).

Zu einer Mischung von 20 g konz. Schwefelsäure und 400 ccm Wasser wurden 8 g p-Aminophenyl-methylsulfid gegeben und das klumpig ausgeschiedene Sulfat durch Kochen in Lösung gebracht. Die schnell abgekühlte Lösung, die nun das Sulfat in feinen Krystallen fallen ließ, wurde unter Kühlung mit einer Lösung von 4,5 g Natriumnitrit und 200 ccm Wasser diazotiert, wobei sich das p-Aminophenyl-methylsulfid-sulfat bald löste. Die gelbe Diazoniumsulfatlösung wurde langsam in eine auf 60—70° erwärmte Aufschlämmung von Kupfer-1-bromid — erhalten aus 25 g Kupfervitriol — in 15 g Bromkalium und wenig Wasser eingetropft. Unter lebhafter Stickstoffentwicklung fiel sofort ein ziegelroter, körniger Niederschlag aus, der bei weiterem Erhitzen zu einem schwarzen Harze zusammenfloß. Nach Zusatz von 100 ccm Salzsäure wurde Wasserdampf durch die Reaktionsflüssigkeit geschickt und das p-Bromphenyl-methylsulfid als farbloses, stark lichtbrechendes Öl erhalten, das meist schon im Kühler erstarrte. Durch Ausäthern, Entfernen des Äthers und Destillation im Vakuum oder Umkrystallisieren aus Methylalkohol wurde es rein gewonnen und zeigte

die schon von F. Taboury[1]) beschriebenen und von Vogt[2]) bestätigten Eigenschaften.

$$d^{41°} = 1{,}465\,, \quad n_D^{41°} = 1{,}6149\,, \quad M_D = 48{,}35\,.$$

Um die Zusammensetzung des roten Niederschlages, der bei dem Zusammenfließen der Diazoniumsulfatlösung mit Kaliumbromid–Kupfer-1-bromid entsteht, kennen zu lernen, wurde ein Teil desselben abfiltriert und analysiert. Nach der Analyse sind zwei Moleküle Kupfer-1-bromid mit einem Molekül p-Bromphenyl-methylsulfid zusammengetreten. Die ziegelrote Verbindung weist also eine ähnliche Zusammensetzung auf, wie das von Werner und Maiborn[3]) beschriebene $(CH_3)_2S.2\,CuCl$.

0,3511 g gaben 0,1092 g Cu_2S.
0,1537 g „ 0,0504 g Cu_2S.

Berechnet für $C_6H_4.Br(S.CH_3).2\,CuBr$:		Gefunden:	
Cu	25,9	24,9	26,2 %.

p-Methylmercapto-triphenyl-carbinol (XI).

1 g Magnesiumspäne wurden mit 1—2 Tropfen reinem Brombenzol und etwas absolutem Äther angeätzt, die Flüssigkeit abgegossen und das Magnesium mit absolutem Äther abgewaschen. Nunmehr wurde das Magnesium mit 8 g p-Bromphenyl-methylsulfid und 15—20 g absolutem Äther übergossen, worauf sehr schnell Reaktion eintrat. Nach etwa 2 Stunden war das Magnesium bis auf einen geringen Teil in Lösung gegangen, wenn die Reaktion durch gelegentliches Erwärmen unterstützt wurde. Die erkaltete Lösung wurde vorsichtig unter Kühlung mit einer Lösung von 7 g Benzophenon in absolutem Äther versetzt. Jeder einfallende Tropfen erzeugte einen weißen Niederschlag, der sich schließlich nicht mehr auflöste, sondern als zähe, klebrige Masse absetzte. Nach mehrstündigem Stehen wurde die Mischung noch etwa eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt und dann mit Eis und verdünnter Schwefelsäure versetzt. Beim Durchleiten von Wasserdampf ging zuerst der Äther, dann ein farbloses Öl — Methyl-

[1]) Chem. Zentralbl. **1905**, I, 80; vgl. auch Gattermann, Ann. Chem. **393**, 215—234 (1912); Chem. Zentralbl. **1913**, I, 255.

[2]) Inaug.-Diss., Gießen 1921.

[3]) Z. f. anorg. Chem. **15**, 13 (1897).

phenylsulfid — und schließlich eine reichliche Menge von Benzophenon über. Die im Destillationskolben verbliebene zähe Masse war nur gering; sie wurde von der Flüssigkeit getrennt und in verdünntem Eisessig gelöst. Nach längerem Stehen schieden sich farblose, kleine Krystalle von p-Methylmercapto-triphenyl-carbinol ab, die bei 67° schmolzen und die schon von Vogt[1]) beobachteten Eigenschaften zeigten. Inzwischen wurde das Carbinol auch von A. Bistrzycki und F. Kuba[2]) beschrieben, die es schon vor längerer Zeit auf ganz anderem Wege wie wir erhalten hatten.

A. Bistrzycki und F. Kuba haben das Carbinol auch in das entsprechende Methan- und Chlormethanderivat verwandelt.

p,p'-Dimethyldimercapto-triphenyl-carbinol (XIII).

Zu der aus 11 g p-Bromphenyl-methylsulfid, 1,4 g Magnesiumspänen und 30 ccm absolutem Äther in der eben beschriebenen Weise erhaltenen Lösung wurde unter Eiskühlung und ständigem Umschütteln tropfenweise eine Lösung von 4 g Benzoesäureäthylester in 30 ccm absoluten Äther gegeben. Jeder Estertropfen erzeugte einen Niederschlag, der sich schließlich als zähe, gelbliche Masse absetzte. Nach mehrstündigem Stehen unter Eiskühlung und 1—2 stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade wurde die Reaktionsmasse mit Eis zersetzt und unter Zusatz von verdünnter Schwefelsäure mit Wasserdampf destilliert, der eine reichliche Menge eines farblosen Öles fortführte, während im Kolben ein braunes, fadenziehendes Harz zurückblieb. Dieses wurde durch inniges Verreiben mit Äther schließlich in ein weißes Pulver verwandelt, das nach dem Absaugen und Auswaschen mit wenig Äther in wenig heißem Benzol gelöst wurde. Die mit dem doppelten Raumteile Benzin versetzte Lösung ließ beim Stehen das p,p'-Dimethyldimercapto-triphenyl-carbinol, welches Vogt[3]) auf Veranlassung von Brand schon auf anderem Wege erhalten hatte, in derben farblosen Krystallnadeln fallen, die aus Alkohol in Rosetten krystallisierten und entsprechend den Angaben

[1]) Inaug.-Diss., Gießen 1921.
[2]) Helv. chim. Acta IV, 6, 972 (1921); Chem. Zentralbl. 1922, I, 1144.
[3]) Brand u. Vogt, S. 383.

von Brand und Vogt bei 110—111° unter Blaufärbung schmolzen. In derselben Form und vom gleichen Schmelzpunkte wurden sie aus Benzol–Benzin erhalten. Das Carbinol zeigt die von Brand und Vogt mitgeteilten Eigenschaften.

p,p'-Dimethyldimercapto-triphenyl-carbonium-perchlorat, $[(CH_3S.C_6H_4)_2:C.C_6H_5].[ClO_4]$.

Etwa $^1/_2$ g p, p'-Dimethyldimercapto-triphenyl-carbinol wurden in möglichst wenig Eisessig gelöst und mit einigen Tropfen 70 prozent. Überchlorsäure versetzt. Nach dem Zusatz von 2—3 ccm Äther schied sich das Perchlorat in bronzefarbenen, schillernden Kryställchen ab, die bei 195° unter Zersetzung schmolzen.

0,2120 g gaben 4,74 n/10-Natronlauge.

Berechnet 4,87 ccm für $[C_6H_5.C.(C_6H_4.SCH_3)_2]$ mit ClO_4 am C.

p,p'-Dimethyldimercapto-triphenyl-carbonium-chlorid-Quecksilber-2-chlorid, $[(CH_3S.C_6H_4)_2:C.C_6H_5]Cl.HgCl_2$.

Die heiße, filtrierte Lösung von 0,5 g p, p'-Dimethyldimercapto-triphenyl-carbinol in 10 ccm Eisessig wurde mit 2 ccm einer gesättigten Lösung von Quecksilber-2-chlorid in Eisessig versetzt. Beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in die Mischung schied sich das Salz sofort als bronzefarbene, zähe Masse aus, die bald erstarrte. Sie wurde in heißem Eisessig gelöst und nach längerem Stehen dieser Lösung in prächtig schillernden, mehr oder weniger gut ausgebildeten, derben, spitzen Nadeln von grüner Farbe erhalten, die bei 95° unter Blaufärbung zu erweichen beginnen und bei 122° schmelzen. In kaltem Eisessig ist die Verbindung schwer löslich, leichter in heißem Eisessig und Alkohol mit blaugrüner Farbe. Wasser zerlegt die Verbindung.

Zur Analyse wurde das Salz in wenig Alkohol in der Wärme gelöst und die Lösung mit Natriumacetat versetzt. Das ausgeschiedene Kochsalz ging auf Zusatz von Wasser nach kurzem Aufkochen in Lösung, während sich das Carbinol in zusammengeballten Klumpen abschied und sich leicht filtrieren ließ. Im Filtrat wurde das Quecksilber als Queck-

silbersulfid, das Chlor als Chlorsilber in der üblichen Weise bestimmt.

0,2243 g gaben 0,0818 g HgS und 0,1455 g AgCl.

Berechnet für $C_{21}H_{19}S_2Cl_3Hg$:		Gefunden:
Hg	31,2	31,44 %
Cl	16,6	16,05 „ .

p,p'-Dimethyldimercapto-triphenyl-carbonium-chlorid-Zinn-4-chlorid, $[(CH_3S.C_6H_4)_2:C.C_6H_5]Cl.SnCl_4$.

Die filtrierte Lösung von 0,5 g p,p'-Dimethyldimercapto-triphenyl-carbinol in 10 ccm Eisessig wurde mit 10—15 Tropfen Zinn-4-chlorid versetzt und dann mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt. Sofort schied sich eine sehr bald erstarrende, bronzefarben schillernde Masse ab, die in heißem Eisessig aufgenommen wurde. Bei längerem Stehen fiel die Zinn-4-chloridverbindung in kleinen, grün schillernden Krystallen aus, die bei 205—207° schmolzen und deren Krystallform schwer zu erkennen war. Die Verbindung ist in Eisessig auch in der Wärme schwer löslich, leicht löst sie sich in heißem Alkohol. Unter dem Einfluß von Wasser färbt sie sich zunächst schwarz, dann tritt Entfärbung und Zerfall ein.

Zur Analyse wurde die Doppelverbindung mit wenig alkoholischer Kalilauge gelinde erwärmt, wobei die anfänglich schmierige grüne Masse nach kurzer Zeit unter völliger Entfärbung in Lösung ging, und sich ein farbloser, körniger Niederschlag ausschied. Sobald sich beim Reiben mit dem Glasstabe keine schmierige Masse mehr bemerkbar machte, wurde mit viel Wasser verdünnt und mit Salpetersäure schwach angesäuert. Beim Aufkochen schieden sich Carbinol und Metazinnsäure in Klumpen aus, und die klare Flüssigkeit konnte abfiltriert werden. Im Filtrat wurde das Chlor in der üblichen Weise als Chlorsilber bestimmt, der Rückstand wurde nach dem Abrauchen mit Salpetersäure und Glühen als Zinn-4-oxyd gewogen.

0,1233 g gaben 0,028 g SnO_2 und 0,1431 g AgCl.

Berechnet für $C_{21}H_{19}S_2Cl_5Sn$:		Gefunden:
Sn	18,8	17,9 %
Cl	28,1	28,7 „ .

p,p′-Dimethyldimercapto-triphenyl-methan (XIII, OH=H).

Die Verbindung wurde entweder wie das entsprechende o-Derivat oder aber in folgender Weise erhalten.

2 g p,p′-Dimethyldimercapto-triphenyl-carbinol wurden in etwa 20 ccm Eisessig gelöst und die kochende Lösung nach und nach mit wenig Zinkstaub versetzt, wobei sich die anfangs blaustichig grüne Lösung sofort entfärbte. Sobald eine Probe der Lösung auf Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure nur noch ganz schwache Färbung annahm, wurde sie in kochendes Wasser gegossen. Das p,p′-Dimethyldimercapto-triphenylmethan schied sich als halbfester Kuchen ab, der nach dem Abfiltrieren in heißem Alkohol gelöst wurde. Die Lösung wurde mit so viel Wasser versetzt, daß sie sich erst unterhalb 60° trübte. So wurden sehr kleine, zu Drusen vereinigte Nädelchen vom Schmp. 63° erhalten.

0,0988 g gaben 0,272 g CO_2 und 0,0502 g H_2O.
0,1531 g „ 0,2159 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{21}H_{20}S_2$:		Gefunden:
C	75,0	75,1 %
H	6,0	5,7 „
S	19,0	19,4 „ .

p,p′-Dimethyldimercapto-triphenyl-chlormethan (XIII, OH=Cl).

In die Lösung von 1 g p,p′-Dimethyldimercapto-triphenylcarbinol in wenig Äther wurde trockener Chlorwasserstoff eingeleitet. Aus der sich sofort satt blaugrün färbenden Lösung schied sich bei längerem Einleiten der Chlorwasserstoffester in farblosen, derben, spießigen Krystallen aus, die sich bei längerem Stehen der Flüssigkeit in der Kälte noch beträchtlich vermehrten und sich nach dem Absaugen an der Luft blaugrün färbten. Der Ester löst sich in Äther mäßig, leicht in Benzol, Chloroform und in Eisessig, in letzterem mit blaugrüner Farbe. Er schmilzt bei 122° zu einer blauen Flüssigkeit.

0,1578 g gaben 0,0622 g AgCl und 0,1957 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{21}H_{19}S_2Cl$:		Gefunden:
Cl	9,6	9,75 %
S	17,3	17,0 „ .

p-Cyanphenyl-methylsulfid[1]) (XIV).

Die aus 8 g p-Aminophenyl-methylsulfid, 4,5 g Natriumnitrit, 20 g konzentrierter Schwefelsäure und 300 ccm Wasser erhaltene Diazoniumsulfatlösung wurde in eine auf 60° erwärmte Lösung von Kupfer-1-cyanid — aus 10 g Kupfervitriol — und 18 g Cyankalium unter Umschütteln eingegossen. Das entstandene schwarze Harz floß nach Zugabe von 100 ccm konzentrierter Salzsäure auseinander und beim Einleiten von Wasserdampf ging das p-Cyanphenyl-methylsulfid als farbloses, bald erstarrendes Öl mit den von Zincke und Jörg[2]) beschriebenen Eigenschaften über. Die Ausbeute betrug 3—4 g an mit Wasserdampf destilliertem p-Cyanphenyl-methylsulfid.

p,p',p''-Trimethyltrimercapto-triphenyl-carbinol (XVII).

Der für die Herstellung dieses Carbinols nötige p-Methylmercapto-benzoesäureester wurde aus dem p-Cyanphenyl-methylsulfid gewonnen. Gleiche Gewichtsteile Cyanphenyl-methylsulfid und festes Kaliumhydroxyd wurden in verdünntem Alkohol gelöst — auf 1 g Nitril 6 ccm Alkohol und 3 ccm Wasser — und die Lösung bis zum Aufhören der Ammoniakentwicklung am Rückflußkühler gekocht. Nach $1^1/_2$—2 Tagen war die Verseifung des Nitrils beendet. Die Reaktionsflüssigkeit wurde mit 100 ccm Wasser versetzt, filtriert und die Säure als weißes, flockiges Pulver mit Salzsäure gefällt. Eine aus Methylalkohol umkrystallisierte Probe stellte lange, farblose Nadeln dar und zeigte den angegebenen[2]) Schmelzpunkt von 192°. Die Ausbeute war quantitativ.

In die heiße Lösung von 2 g p-Methylmercapto-benzoesäure in 30 ccm Methylalkohol wurde 2—3 Stunden lang trockener Chlorwasserstoff eingeleitet. Nach längerem Stehen der Lösung in der Kälte war der Ester fast quantitativ in langen, nahezu farblosen Nadeln auskrystallisiert, der Rest wurde mit Wasser gefällt. Nach dem Umkrystallisieren schmolz der Ester bei 82°.

0,1676 g gaben 0,3636 g CO_2 und 0,0843 g H_2O.[3])
0,1426 g „ 0,3066 g CO_2 „ 0,0744 g H_2O.

[1]) S. auch Vogt, Inaug.-Diss., Gießen 1921.
[2]) Ber. **43**, 3447 (1910).
[3]) Vogt, Inaug.-Diss., Gießen 1921.

Berechnet für $C_9H_{10}O_2S$:		Gefunden:	
C	59,3	59,2	58,7 %
H	5,5	5,6	5,8 „ .

Zu einer aus 22 g p-Bromphenyl-methylsulfid, 2,4 g Magnesiumspänen und etwa 50 ccm absolutem Äther erhaltenen Lösung wurde unter den üblichen Vorsichtsmaßregeln eine Lösung von 10 g Methylmercapto-benzoesäure-methylester gegeben. Jeder einfallende Tropfen erzeugte sofort einen gelblichen Niederschlag, und bald schied sich in erheblicher Menge eine zähflüssige Masse ab. Nach längerem Stehen in der Kälte und und vierstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade wurde die Reaktionsmasse mit Eisstückchen zerlegt, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und schließlich mit Wasserdampf behandelt. Zuerst ging ein farbloses Öl, wohl Methylphenylsulfid, dann unveränderter Ester über, und im Kolben verblieb ein Harz, das beim Abkühlen fest wurde. Es wurde abgesaugt und in Alkohol aufgenommen. Die alkoholische Lösung ließ bei längerem Stehen ein weißes Pulver fallen, das nach dem Absaugen und Auswaschen in wenig heißem Benzol aufgenommen wurde. Die heiße, mit Benzin bis zur beginnenden Trübung versetzte benzolische Lösung schied beim Erkalten das Carbinol in farblosen Nädelchen vom Schmp. 128° ab. In kaltem Alkohol ist das p, p′, p″-Trimethyltrimercapto-triphenyl-carbinol schwer, in heißem Alkohol leichter löslich, leicht löst es sich in Äther, sehr leicht in Benzol und Chloroform, schwer in Benzin und Ligroin. Seine Lösung in Eisessig färbt sich beim Erwärmen violettblau, die Farbe verschwindet beim Abkühlen der Lösung nicht vollständig. Die Lösungen in Eisessig–Salzsäure und -Schwefelsäure sehen violettblau aus, den Lösungen von Krystallviolett in Wasser zum Verwechseln ähnlich.

0,0910 g gaben 0,2223 g CO_2 und 0,0471 g H_2O.
0,1032 g „ 0,1807 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{22}H_{22}OS_3$:		Gefunden:
C	66,3	66,6 %
H	5,5	5,8 „
S	24,1	24,1 „ .

p,p′,p″-Trimethyltrimercapto-triphenyl-carbonium-perchlorat, $[(CH_3S.C_6H_4)_3:C].[ClO_4]$.

Eine Lösung von 0,5 g Trimethyltrimercapto-triphenyl-carbinol in 1—2 ccm Eisessig wurde mit etwa 5 Tropfen 70 prozentiger Überchlorsäure versetzt. Nach Zusatz der etwa dreifachen Menge Äther krystallisierte das Perchlorat in prächtigen, goldkäferartig schillernden Säulen mit Doma aus, die bei 220° unter Zersetzung schmolzen.

0,1146 g verbrauchten 2,6 ccm n/10-Natronlauge. Ber. 2,4 ccm.
0,2993 g „ 6 ccm „ „ . Ber. 6,2 ccm.

p,p′,p″-Trimethyltrimercapto-triphenyl-carbonium-chlorid–Quecksilber-2-chlorid, $[(CH_3S.C_6H_4)_3:C]Cl.HgCl_2$.

Die Verbindung wurde in der gleichen Weise bereitet, wie sein um eine Methylmercaptogruppe ärmeres Analogon (S. 375). Sie schied sich beim Einleiten von Chlorwasserstoff sofort fest aus und wurde aus heißem Eisessig umkrystallisiert. So wurden kleine, goldkäferartig grün glänzende bis bronzefarbene Nadeln vom Schmp. 163—165° erhalten. Aus einem heißen Gemisch von konzentrierter Salzsäure und Eisessig krystallisiert die Doppelverbindung in ganz feinen kleinen Nädelchen mit violetter Oberflächenfarbe.

0,1032 g gaben 0,0346 g HgS und 0,0675 g AgCl.

Berechnet für $C_{22}H_{21}S_3Cl_3Hg$:		Gefunden:
Hg	29,1	28,9 %
Cl	15,4	16,2 „ .

p,p′,p″-Trimethyltrimercapto-triphenyl-carbonium-chlorid–Zinn-4-chlorid, $[(CH_3S.C_6H_4)_3:C]Cl.SnCl_4$.

Die Doppelverbindung wurde ebenfalls in der gleichen Weise wie ihr um eine Methylmercaptogruppe ärmeres Analogon dargestellt, und aus heißem Eisessig umkrystallisiert. Durch Zusatz von Äther zu der von den ausgeschiedenen Krystallen abgesaugten Mutterlauge ließ sich die Ausbeute vergrößern. Das Salz zeichnet sich durch prächtigen, goldkäferartigen Oberflächenglanz aus und krystallisiert in stäbchenförmigen, vierseitigen Prismen, welche zeitweise zu Sternen vereinigt sind und unscharf bei 210° schmelzen.

0,2532 g gaben 0,0583 g SnO_2 und 0,2603 g AgCl.

Berechnet für $C_{22}H_{21}S_3Cl_5Sn$:		Gefunden:
Sn	17,5	18,1 %
Cl	26,2	25,4 „ .

p,p′,p″-Trimethyltrimercapto-triphenyl-chlormethan (XVII, OH=Cl).

Das rohe Trimethyltrimercapto-triphenyl-carbinol wurde in wenig absolutem Äther gelöst und in die filtrierte Lösung trockener Chlorwasserstoff eingeleitet, wobei sich die Lösung intensiv blauschwarz färbte. Schon nach einigen Minuten begann die Abscheidung des Chlorwasserstoffesters in schönen farblosen Kryställchen, die nach dem Absaugen und Auswaschen mit absolutem Äther sich an der Luft wieder blau färbten, obgleich sie beim Überschichten mit absolutem Äther vollkommen farblos waren. Zur Reinigung wurde der Ester in wenig heißem Benzol gelöst. Beim Erkalten scheiden sich aus dieser Lösung kleine farblose Nädelchen ab, die nach dem Trocknen zunächst farblos blieben, beim Liegen an der Luft aber bald blaue Farbe annahmen. p,p′,p″-Trimethyltrimercapto-triphenyl-chlormethan färbt sich über 100° blau und schmilzt bei 152° zu einer blauen Flüssigkeit zusammen. Sofort rein erhält man die Verbindung, wenn man von reinem Carbinol ausgeht; schon nach 2 Minuten langem Einleiten von Chlorwasserstoff fällt eine reichliche Menge völlig farbloser Nadeln aus, die an der Luft erst nach einiger Zeit blau werden. Der Chlorwasserstoffester löst sich leicht in heißem Benzol und Chloroform, mäßig in kaltem Benzol und schwer in Äther. Seine Lösung in Eisessig sieht violettblau aus, auf Zusatz von trockenem Äther verschwindet die Farbe.

0,0978 g gaben 0,0348 g AgCl.

Berechnet für $C_{22}H_{21}S_3Cl$:		Gefunden:
Cl	8,5	8,8 % .

p,p′,p″-Trimethyltrimercapto-triphenyl-methan (XVII, OH=H).

Die Lösung von 2 g Trimethyltrimercapto-triphenyl-carbinol in 15 ccm Eisessig wurde mit wenig Zinkstaub etwa $^1/_2$ Stunde lang gekocht. Die anfangs tiefblaue Lösung wurde sofort

farblos und nach $^1/_2$ stündigem Kochen wurde eine Probe der Flüssigkeit auf Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure nur ganz schwach grünlichblau gefärbt. Das Filtrat setzte beim Erkalten neben wenig Zinkacetat das Trimethyltrimercapto-triphenyl-methan in farblosen breiten Nädelchen ab, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 95,5° schmelzen. Die Verbindung löst sich in Alkohol und Eisessig in der Kälte mäßig, in der Hitze leicht. Die Lösung in Eisessig färbt sich auf Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure erst nach einiger Zeit ganz schwach grünblau.

0,1028 g gaben 0,2589 g CO_2 und 0,0492 g H_2O.

Berechnet für $C_{22}H_{22}S_3$:		Gefunden:
C	69,1	68,7 %
H	5,7	5,4 „ .

Über Thiophenole. VII.

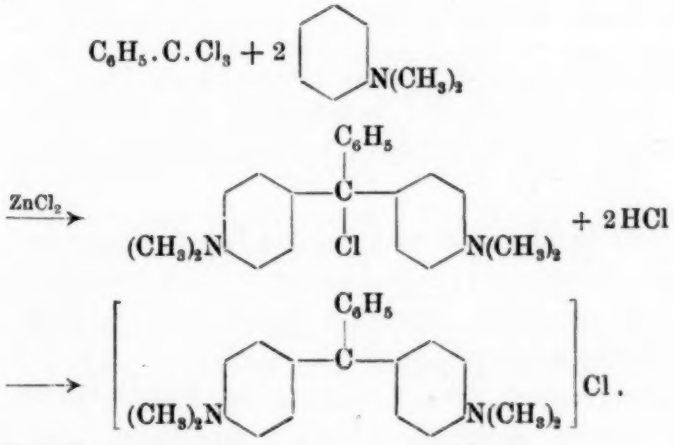
Eine einfache Darstellungsweise von p-Methylmercapto- und p,p'-Dimethyldimercapto-triphenyl-carbinol.

Von

K. Brand und **W. Vogt.**

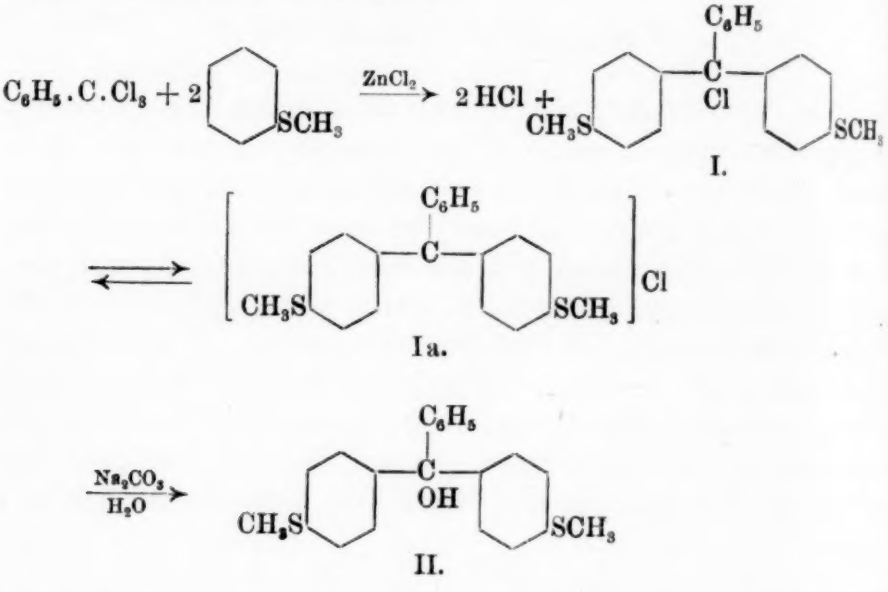
(Eingegangen am 1. Februar 1924.)

Um in einfacher und glatter Weise zum p,p'-Dimethyldimercapto-triphenyl-carbinol zu gelangen, haben wir einen Weg beschritten, den Döbner[1]) mit Erfolg bei der Synthese der Benzeine gegangen ist, und von dem wir bei der Ähnlichkeit der Thiophenoläther mit den tertiären Aminen erwarteten, daß er uns ebenfalls zum Ziele führen würde. Benzotrichlorid liefert beim Erhitzen mit Phenolen oder Aminen auf dem Wasserbade Benzeine; und zwar verläuft die Reaktion bei den Phenolen auch ohne Zusatz eines Katalysators glatt, während bei den Aminen nur die tertiären, und diese auch nur nach Zusatz eines Katalysators, z. B. Chlorzink, glatte Umsetzung eingehen:



[1]) Ber. **12**, 1463 (1879); **13**, 610, 613, 2222, 2229 (1880); **15**, 232 (1882); Ann. Chem. **217**, 227, 234, 242, 250, 266 (1883). Die Literaturangaben machen keinen Anspruch auf Vollständigkeit.

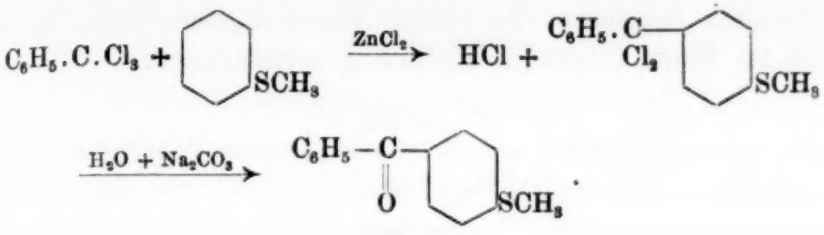
Unsere Erwartung wurde nicht getäuscht, es gelang uns tatsächlich, Benzotrichlorid mit Phenylmethylsulfid in der gewünschten Weise in Reaktion zu bringen. Fügt man zu etwas mehr als 2 Mol. Phenylmethylsulfid nach und nach 1 Mol. Benzotrichlorid und erwärmt unter Zusatz von etwas Chlorzink gleichzeitig auf dem Wasserbade, so setzt sofort lebhafte Chlorwasserstoffentwicklung ein. Die Masse nimmt die Farbe einer Malachitgrünschmelze an und nach 24 stündigem Erwärmen ist die Reaktion beendet. Als Hauptprodukt ist gemäß folgender Gleichung



p,p'-Dimethyldimercapto-triphenyl-chlormethan (bzw. das entsprechende Carboniumchlorid) entstanden, das beim Behandeln mit Sodalösung in p,p'-Dimethyldimercapto-triphenyl-carbinol übergeht.

Sorgt man nicht dafür, daß bei der Einwirkung von Benzotrichlorid auf Phenylmethylsulfid letzteres über ersteres dauernd überwiegt, so entstehen nebenher mehr oder weniger große Mengen p-Methylmercapto-benzophenonchlorid bzw. p-Methylmercapto-benzophenon, dessen Bildung zur Hauptreaktion wird, wenn man gleiche Moleküle Phenylmethylsulfid und Benzotrichlorid aufeinander einwirken läßt.

Nebenher entsteht aber auch hier etwas p,p'-Dimethyldimercapto-triphenyl-chlormethan bzw. -carbinol.



III.

Über die Stellung der Methylmercaptogruppen in dem erhaltenen Carbinol kann kein Zweifel sein, denn es entspricht in allen seinen Eigenschaften dem von Brand und O. Stallmann[1]) aus Benzoesäureester und p-Bromphenyl-methylsulfid nach Grignard erhaltenen Dimethyldimercapto-triphenyl-carbinol. Daß auch im erhaltenen Methylmercapto-benzophenon die Methylmercaptogruppe in p-Stellung steht, ist danach mehr als wahrscheinlich. Die Reaktion zwischen Benzotrichlorid und Phenylmethylsulfid verläuft also der Döbnerschen Malachitgrünsynthese durchaus gleich, eine mit Rücksicht auf die große Ähnlichkeit der Farbe der halochromen Salze des p,p'-Dimethyldimercapto-triphenyl-carbinols mit der des Malachitgrüns recht beachtenswerte Analogie.

p-Methylmercapto-benzophenon liefert mit Hydroxylamin zwei Oxime, das eine, in Alkohol schwer lösliche, schmilzt bei 138°, das andere, in Alkohol leicht lösliche, bei 105°. p-Methylmercapto-benzophenon ähnelt also in dieser Hinsicht dem p-Methoxybenzophenon, welches ebenfalls zwei Oxime vom Schmp. 137—138° und 115—116° gibt.[2]) Mit Rücksicht auf Materialmangel und andere Arbeiten wurde die genaue Untersuchung des Benzophenons und seiner Oxime zunächst zurückgestellt, wird aber nunmehr in Angriff genommen werden.

Nachdem die Synthese des p,p'-Dimethyldimercapto-triphenyl-carbinols in Anlehnung an die Döbnersche Malachitgrünsynthese gelungen war, lag es nahe, p-Methylmercapto-triphenyl-carbinol ähnlich wie p-Dimethylamino-triphenyl-carbinol[3]) aus Benzophenonchlorid und Phenylmethylsulfid aufzubauen.

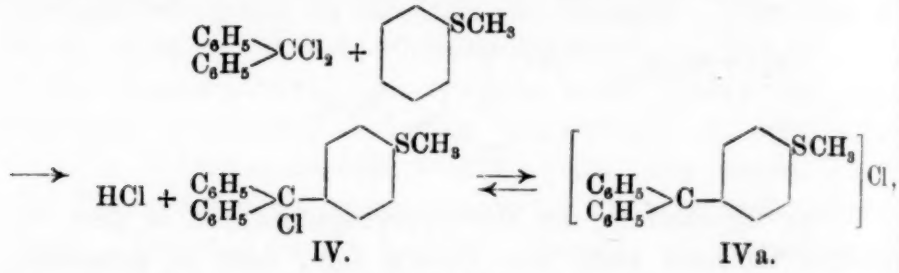
---

[1]) Dies. Journ. [2] **107**, 374 (1924).

[2]) A. Hantzsch, Ber. **24**, 53 (1891); A. Schäfer, Ann. Chem. **264**, 158 (1891).

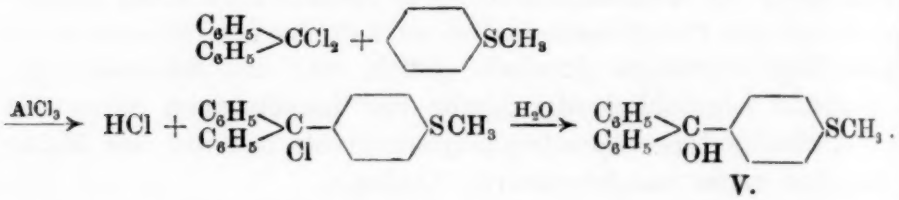
[3]) Baeyer u. Villiger, Ber. **37**, 2857 (1904).

Tatsächlich reagieren die beiden Komponenten schon in der Kälte im Sinne folgender Gleichung miteinander:



IV. IVa.

wie die violette Farbe der Reaktionsmischung erkennen läßt. Aber die Umsetzung ist nur unvollkommen. Nimmt man aber die Reaktion in Gegenwart von Aluminiumchlorid vor[1]), so gelingt es, p-Methylmercapto-triphenyl-chlormethan und daraus mit Wasser p-Methylmercapto-triphenyl-carbinol zu erhalten:



V.

Auch in diesem Carbinol ist die Stellung der Methylmercaptogruppe durch die Arbeit von Brand und O. Stallmann[2]) festgelegt, sie befindet sich in p-Stellung zum Zentralkohlenstoffatom, denn das Carbinol ist mit dem aus Benzophenon und p-Bromphenyl-methylsulfid nach Grignard gewonnenen Carbinol identisch, das auch von Bistrzycki und F. Kuba[3]) auf anderem Wege gewonnen worden ist.

p-Methylmercapto-triphenyl-carbinol gibt mit Mineralsäuren violettrote, p,p'-Dimethyldimercapto-triphenyl-carbinol blaugrüne Salze. Auch mit sogenannten negativen Metallchloriden geben die Carbinole farbige Doppelsalze.[2])

---

[1]) H. Kauffmann, Ber. **52**, 1422 (1919).
[2]) Vgl. Brand u. Stallmann, dies. Journ. [2] **107**, 373 (1924).
[3]) Helv. chim. Acta **4**, 972 (1921); Chem. Zentralbl. **1922**, I, 1146.

Versuchsteil.

p-Methylmercapto-triphenyl-carbinol.

Phenylmethylsulfid wurde durch Methylieren von Phenylmercaptan mit Dimethylsulfat und Natronlauge erhalten und zeigte die bekannten Eigenschaften.[1]) Benzophenonchlorid bereiteten wir nach der Vorschrift von Gattermann u. Schulze[2]) durch Erhitzen von 12 g Benzophenon und 20 g Phosphorpentachlorid im Ölbade auf 220—240° und Rektifikation des schließlich gewonnenen Destillats im Vakuum.

10 g gepulvertes Aluminiumchlorid wurden in einem mit Rückflußkühler versehenen Rundkolben mit einer Lösung von 12 g Benzophenonchlorid in 50 ccm Schwefelkohlenstoff übergossen und auf dem Wasserbade mäßig erwärmt. Hierzu wurde allmählich eine Mischung von 6,5 g Phenylmethylsulfid in 50 ccm Schwefelkohlenstoff gegeben. Unter lebhafter Chlorwasserstoffentwicklung färbt sich das Reaktionsgemisch sofort rot, und nach drei- bis vierstündigem Erhitzen war die Kondensation beendet. Nach vorsichtiger Zugabe von Wasser in kleinen Portionen wurde der Kolbeninhalt mit Salzsäure versetzt und mit Wasserdampf destilliert. Im Kolben blieb ein gelber harziger Rückstand, der nach dem Abgießen des Wassers in einer kochenden Mischung von zwei Raumteilen Eisessig und einem Raumteil Wasser gelöst wurde. Die filtrierte Lösung schied beim Stehen p-Methylmercapto-triphenyl-carbinol ab, das abgesaugt und nochmals aus verdünntem Eisessig umkrystallisiert wurde. Es krystallisiert in langen farblosen Nadeln vom Schmp. 67°. Aus den Mutterlaugen konnte durch Fällen mit Wasser noch eine weitere Menge Carbinol gewonnen werden, das aus verdünntem Eisessig ebenfalls krystallisiert erhalten wurde. p-Methylmercapto-triphenyl-carbinol löst sich leicht in kaltem Benzol und Äther sowie in warmem Alkohol, auch von Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff und Chloroform wird es reichlich aufgenommen.

0,2217 g gaben 0,6348 g CO_2 und 0,110 g H_2O.
0,2075 g „ 0,1546 g $BaSO_4$.
0,1938 g „ 0,1431 g $BaSO_4$.

[1]) Ber. **20**, 2926 (1887); Bl. (3) **31**, 1184.
[2]) Ber. **29**, 2944 (1896).

Berechnet für $C_{20}H_{18}OS$:		Gefunden:	
C	78,4	78,12	— %
H	5,9	5,6	— „
S	10,5	10,23	10,14 „.

p-Methylmercapto-triphenyl-carbonium-chlorid–Zinn-4-chlorid, $[CH_3S.C_6H_4.C:(C_6H_5)_2].Cl.SnCl_4$.

Zu einer warmen Lösung von 0,5 g p-Methylmercapto-triphenyl-carbinol in 5 ccm Chloroform wurden einige Tropfen Zinn-4-chlorid gegeben und die erkaltete Lösung mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt. Nach langem Stehen in einer verschlossenen Flasche schied sich das blaustichig rote, metallisch glänzende p-Methylmercapto-triphenyl-carbonium-chlorid–Zinn-4-chlorid ab. Es wurde abgesaugt, mit dem Spatel auf Ton gepreßt und vor der Analyse einige Zeit im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet.

0,1488 g gaben 0,0370 g SnO_2.

Berechnet für $C_{20}H_{17}Cl_5SSn$:		Gefunden:
Sn	20,3	19,6 %.

p,p′-Dimethyldimercapto-triphenyl-carbinol (II).

In einem mit Rückflußkühler versehenen Rundkolben wurden 12,4 g Phenylmethylsulfid mit 10 g frisch entwässertem Chlorzink auf dem Wasserbade erwärmt und allmählich mit 9,3 g Benzotrichlorid versetzt. Die sofort Chlorwasserstoff ausstoßende und sich blau färbende Masse wurde nach eintägigem Erwärmen auf dem Wasserbade zur Sicherstellung der vollständigen Zersetzung des gebildeten p,p′-Dimethyldimercapto-triphenyl-methylchlorids (I bzw. Ia) mit Sodalösung gekocht und dann zur Entfernung der unveränderten Ausgangsstoffe der Wasserdampfdestillation unterworfen. Das im Kolben verbliebene, vom Wasser getrennte Harz wurde in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung nach dem Trocknen mit Natriumsulfat vom Äther befreit und der Rückstand nach dem Aufnehmen in Benzol der Krystallisation überlassen. Nach längerem Stehen hatten sich Krystalle abgeschieden, sie wurden abgesaugt und mit wenig Äther gewaschen. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Benzol wurde das p,p′-Dimethyldimercapto-triphenyl-carbinol in farblosen, bei 110° schmelzenden Krystallen erhalten. Die Mutterlaugen gaben nach längerer Zeit

noch eine weitere Krystallisation. Das Carbinol löst sich leicht in Benzol und Äther, etwas weniger gut in Alkohol und Tetrachlorkohlenstoff und schwer in Petroläther. Seine Lösung in Eisessig färbt sich beim Erwärmen schwach blaugrün und auf Zusatz von Mineralsäuren satt blaugrün, doch verschwindet die Farbe der Lösung auf Zusatz von Wasser unter Abscheidung des Carbinols.

0,1945 g gaben 0,5105 g CO_2 und 0,0989 g H_2O.
0,1008 g „ 0,1311 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{21}H_{20}OS_2$:		Gefunden:
C	71,6	71,6 %
H	5,7	5,7 „
S	18,2	17,9 „ .

Das Carbinol zeigt alle die von Brand und Stallmann[1]) beobachteten Eigenschaften.

p-Methylmercapto-benzophenon (III).

Eine am Rückflußkühler im Rundkolben auf dem Wasserbade erwärmte Mischung von 5 g Benzotrichlorid und 10 g frisch entwässertem Chlorzink wurde allmählich mit 6 g Phenylmethylsulfid versetzt. Die Reaktionsmasse wurde in derselben Weise aufgearbeitet, wie bei der Herstellung des p,p′-Dimethyldimercapto-triphenyl-carbinols. Der im Kolben verbliebene harzige Rückstand wurde nach dem Trocknen mehrmals mit Petroläther ausgekocht. Die Filtrate schieden nach kurzer Zeit farblose Krystalle des p-Methylmercapto-benzophenons vom Schmp. 72—73° aus. Das Keton löst sich in Benzol und Äther schon in der Kälte leicht, in Alkohol etwas schwerer, in Petroläther nur in der Wärme mäßig.

0,2221 g gaben 0,5984 g CO_2 und 0,1153 g H_2O.
0,1238 g „ 0,1322 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{14}H_{12}OS$:		Gefunden:
C	73,7	73,5 %
H	5,3	5,9 „
S	14	14,7 „ .

Aus dem in Petroläther unlöslichen Rückstand ließ sich in der oben angegebenen Weise noch p,p′-Dimethyldimercapto-triphenyl-carbinol gewinnen.

[1]) Dies. Journ. [2] **107**, 374 (1924).

p-Methylmercapto-benzophenon-Oxime.

Eine Lösung von 1 g p-Methylmercapto-benzophenon in 25 ccm Alkohol wurde unter Kühlung mit einer kalten Lösung von 1 g Hydroxylaminchlorhydrat in 2 ccm Wasser und 2 g Kaliumhydroxyd in 3 ccm Wasser versetzt und dann auf dem Wasserbade 2 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Die sich aus der erkaltenden Flüssigkeit abscheidenden Krystalle (A) wurden abgesaugt und getrennt von denen behandelt, die erst auf Wasserzusatz ausfielen (B). Ersteres schmolz nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 138°, während letzteres aus einer Mischung von zwei Raumteilen Alkohol und einem Raumteil Wasser den Schmp. 105° zeigte.

A. 0,1714 g gaben 0,4328 g CO_2 und 0,0829 g H_2O.
B. 0,1131 g „ 0,2842 g CO_2 „ 0,0643 g H_2O.

	Berechnet für $C_{14}H_{13}ONS$:	Gefunden: A.	B.
C	69,1	68,9	68,6 %
H	5,35	5,4	6,4 „.

In beiden Oximen konnte Stickstoff in bekannter Weise nachgewiesen werden. Eine nähere Untersuchung der beiden Oxime ist in Aussicht genommen.

Die Baeyersche Spannungstheorie und die Struktur des Diamanten.

Von

Ernst Mohr.

(Eingegangen am 11. April 1924.)

In den Jahren 1915 und 1918 veröffentlichte ich zwei Mitteilungen über den in der Überschrift genannten Gegenstand.[1]) Der Zweck der vorliegenden Zeilen ist, darauf hinzuweisen, daß Herr A. Nold bereits in den Jahren 1905—1910 in mehreren Arbeiten über die Grundlagen einer neuen Theorie der Krystallstruktur[2]) einen Teil derjenigen Vorstellungen und Gedanken ausgesprochen hat, die ich in den Jahren 1915 und 1918 in Unkenntnis der Noldschen Arbeiten nochmals als neu vorbrachte. Es handelt sich um mathematische Betrachtungen über die aus den Sachseschen, spannungsfreien Cyclohexanringen aufgebauten Kombinationen von Kohlenstoffatomen bis hinauf zu dem Raumgitter des Diamanten und jenem anderen, welches damals Herr Nold (und 1915 auch ich) für das Gitter des Graphits hielt, sowie um einen spannungsfreien Cyclooctanring.

Ich möchte hiermit ausdrücklich feststellen, daß mir Herrn Nolds Abhandlungen bis zum Sommer 1923 vollkommen unbekannt waren. Zu meinen Arbeiten führte mich in den Jahren 1897 und 1898[3]), also lange vor Herrn Nolds erster Publikation, das Studium einiger in meinen Veröffentlichungen genau

---

[1]) Sitzungsberichte der Heidelberger Akad. der Wiss.; mathemat.-naturwissensch. Klasse; Abteilung A; Jahrgang 1915, 7. Abhandlung; dies. Journ. [2] **98**, 315 (1918).

[2]) A. Nold, Chem.-Ztg. **29**, 174 (1905); Z. f. Krystallogr. **40**, 13, 433 (1905); **41**, 529 (1906); **48**, 321 (1910).

[3]) Vgl. die erste Fußnote auf S. 11 meiner Mitteilung in den Sitzungsberichten der Heidelberger Akad. der Wiss.; vgl. ferner dies. Journ [2] **98**, 337, Z. 7 und 8 v. o.

bezeichneten Mitteilungen von Sachse und Baeyer. Prioritätsansprüche gegenüber Herrn Nold erhebe ich hiermit nicht, da diese nach altem Brauch durch das Datum der ersten Veröffentlichung entschieden werden.

Zur Erleichterung des Vergleichs meiner Arbeiten mit denen des Herrn Nold dient die folgende Tabelle. Hier sind neben den Bezeichnungen einiger Figuren aus den Arbeiten des Herrn Nold diejenigen Abbildungen aus meiner Mitteilung angegeben, welche das der betreffenden Noldschen Figur zugrunde liegende Modell darstellen.

Z. f. Krystallogr. Bd. 40 (1905)	Dies. Journ. [2] 98 (1918)
Tafel II, Fig. 4.	S. 316; Abb. 1.
„ „ „ 5.	S. 316—317; Abb. 2, 3 und 4.
„ „ „ 7.	S. 350; Abb. 23.
„ XII, „ 7.	S. 316; Abb. 1.
Ebenda, Bd. 48 (1910)	
Tafel IV, Fig. 1 und 2.	S. 316—317; Abb. 2, 3 und 4.
„ „ „ 4.	S. 323; Abb. 7 ohne die Atommodelle Nr. 11 bis 14.
„ „ „ 6.	S. 324; Abb. 9.
„ „ „ 7.	S. 323; Abb. 8 ohne die Atommodelle Nr. 31 bis 36.

Die in der rechten Spalte dieser Tabelle angeführten Abbildungen sind mit einer Ausnahme (s. u.) bereits in meiner aus dem Jahre 1915 stammenden Mitteilung in den Sitzungsberichten der Heidelberger Akademie der Wissenschaften enthalten. Nur die Abbildung des Cyclooctanrings (dies. Journ. [2] **98**, S. 350, Abb. 23) fehlt in dieser älteren Mitteilung, wird dort aber im Text (S. 17) durch eine genaue Beschreibung ersetzt.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN.

BAND 216.

LEIPZIG, 1924.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

NEUE FOLGE

HERAUSGEGEBEN
VON

J. BREDT, TH. CURTIUS,
A. DARAPSKY, K. ELBS, O. FISCHER,
F. FOERSTER, B. RASSOW

BAND 108.

LEIPZIG, 1924.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Aufsätze, die zur Veröffentlichung im „Journal für praktische Chemie" bestimmt sind, wolle man an die Verlagsbuchhandlung Johann Ambrosius Barth, Leipzig, Salomonstr. 18b, senden.

Printed in Germany.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Inhalt

zu Band 108.

(Neue Folge.)

Erstes bis viertes Heft.

(Juli 1924.)

Seite

K. Brand und W. Groebe: Über Thiophenole. VIII. Über 2-Methylmercapto-5-chlortriphenyl-carbinole 1

K. Brand und H. Stein: Über Thiophenole. IX. Über o-Äthylmercapto-triphenyl-carbinole 19

Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium der II. Universität Moskau.

S. Nametkin: 3. Über die Nitrofenchone und einige ihrer Umwandlungen. Mitbearbeitet von Frl. W. Chochrjakoff und Frl. K. Lübowzoff 29

S. Nametkin: 4. Über den Mechanismus der Chamäleonwirkung auf ungesättigte Verbindungen 46

Ulrich Lietz: Untersuchungen über die Darstellung des Nickelkatalysators und seine reduktionskatalytische Wirksamkeit 52

Otto Haehnel: Über die Löslichkeit des Magnesiumcarbonats in kohlensäurehaltigem Wasser unter höheren Kohlendioxyddrucken und über die Eigenschaften solcher Magnesiumbicarbonatlösungen 61

Emil Fromm und Ralf Ebert: Über Abkömmlinge des 2,6-Dinitrophenols 75

Mitteilung aus dem Chemischen Staatsinstitut Hamburg, Universität.

Hans Schmalfuß: Über ein neues Darstellungsverfahren von Methylmagnesiumchlorid für Grignardierungen . 88

Seite

Erich Rosenhauer: Über das 2-Methyl-4-benzylchinolin . 91

Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Marburg.

K. v. Auwers und G. Wittig: Zur Kenntnis des o-Oxydiphenyls 99

Fünftes bis siebentes Heft.

(September 1924.)

Mitteilungen aus der technologischen Abteilung des chemischen Universitätslaboratoriums zu Leipzig.

Berthold Rassow und Eduard Dörr: Zur Kenntnis der Nitrocellulose 113

Otto Haehnel: Über die Löslichkeit der Carbonate des Strontiums, des Bariums und der Schwermetalle in Wasser unter hohen Kohlendioxyddrucken sowie über die Eigenschaften solcher Lösungen 187

F. Ishiwara: Beiträge zur Kenntnis der Indenreihe . . . 194

A. E. Tschitschibabin und O. S. Bagdassarjanz: Kondensation des Acetylens mit Schwefelwasserstoff bei Gegenwart von Aluminiumoxyd 200

Achtes bis zehntes Heft.

(Oktober 1924.)

K. Elbs: Zur Kenntnis der Phentriazole. (Aus den Dissertationen von O. Hirschel, F. Wagner, K. Himmler, W. Türk, A. Henrich und E. Lehmann) 209

K. Elbs und M. Gaumer: I. Über die elektrochemische Reduktion von Nitrobenzylanilinen in schwach alkalischer Lösung 234

K. Elbs, H. Nacken und H. Hofmann: II. Über Dianilido-p-azoxystilben 240

S. I. Kanewskaja: Über ein neues Trennungsverfahren der wichtigsten Opiumalkaloide 247

Mitteilung aus dem Laboratorium für angew. Chemie und Pharmazie der Universität Leipzig.

Gustav Heller: Über organische Thiosulfonsäuren. (Nach Versuchen von Johannes Quast und Kurt Blanc) 257

Seite

91 **Mitteilung aus dem II. chemischen Institut der Universität Budapest.**

F. Mauthner: Die Synthese des Divarins 275

A. Krüger: Über normales und basisches Kupfersulfat . . 278

99 **Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Marburg.**

K. v. Auwers und A. Lohr: Über alkylierte und halogenierte Indazole 297

Elftes und zwölftes Heft.

(Dezember 1924.)

113 **Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Marburg.**

K. v. Auwers und W. Kohlhaas: Zur Spektrochemie der Thiophenderivate 321

187 Walther Dilthey: Zur Kenntnis der N-Alkylchinopyridane.
194 (Über arylierte Pyridine. VI.) (Bearbeitet von A. Schaefer) 332

Paul Pfeiffer: Über die saure Natur der Ketoxime. (Nach Versuchen von G. Armbruster, P. Backes und
200 H. Oberlin) 341

Mitteilung aus dem Chemischen Staatsinstitut Hamburg, Universität.

Hans Schmalfuß und Hans Werner: Über einen äußerst einfachen und wirksamen Extraktionsapparat für feste Stoffe bei erhöhter Temperatur 355

Berichtigungen 357

209 Autorenregister 358

Sachregister 361

Formelregister 371

234

240

247

257